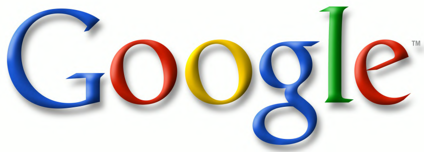
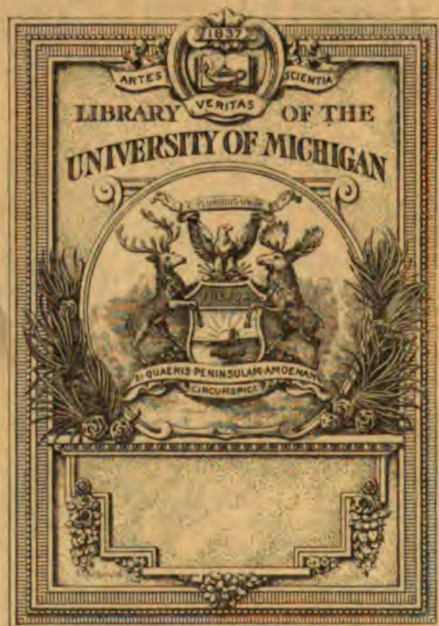
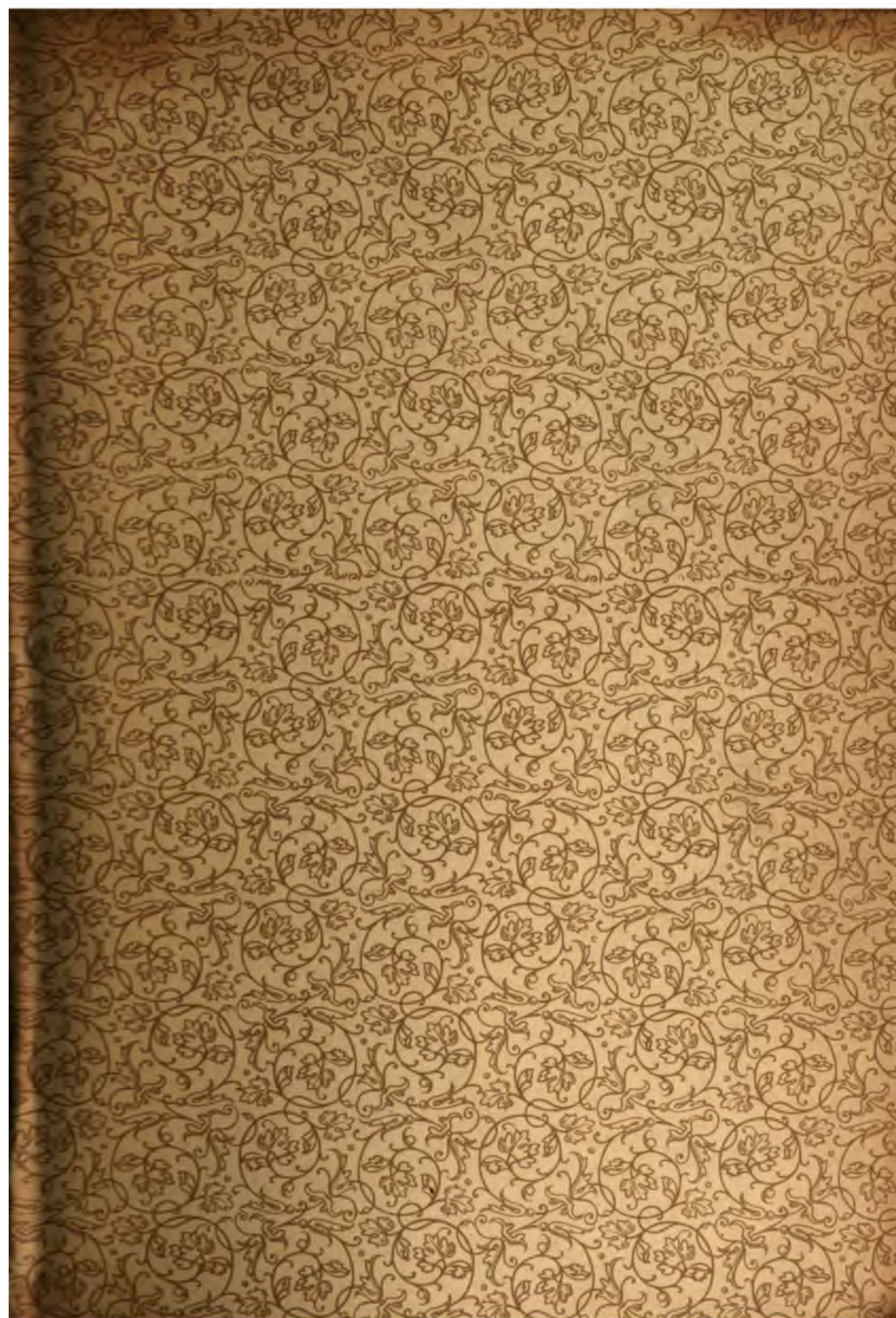



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



# Jahresbericht

## über die Fortschritte der

# CHEMIE

---

Bericht

über die

**Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften**

**Für 1894**

---

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1902

# Jahresbericht

über die Fortschritte der

# CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig** und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**G. Minunni**

**Für 1894**

**Zweiter Theil**

Organische Chemie bis einschliesslich Chinone

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1902

# Inhaltsverzeichnifs des zweiten Theiles.

## Organische Chemie.



### Verbindungen der Fettreihe.

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Polysaccharide:

### Halogenderivate:



### Nitroso- und Nitroderivate:

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe:



Aminoderivate:

**Diamine:**

Naphtol:

Säuren mit 3 At. Sauerstoff:

Säuren mit 4 At. Sauerstoff:



Säuren mit 5 At. Sauerstoff:

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff:



Aldehyde:

Ketone:

Diketone:



Tri- und Tetraketone:

Chinone:

# Organische Chemie.

---

## Allgemeines.

E. Seelig. Zur Nomenclatur der organischen Chemie [1]). — Die vom Verfasser in seinem Werke „Organische Reactionen und Reagentien“ vorgenommenen Aenderungen der Nomenclatur werden hier motivirt. *Sd.*

K. Auwers. Zur Frage der Constitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege [2]). — Diese Untersuchung wurde unternommen, gewisse Anomalien, die bei bestimmten Arten von Verbindungen auftreten, vielleicht zur Bestimmung der Constitution derartiger Körper verwerthen zu können. H. Phul, welcher die Untersuchung ausführte, hat eine gröfsere Anzahl von Ketonsäureestern, Polyketonen, Formyl- oder Oxymethylenverbindungen in Benzollösung geprüft. Ferner wurden auch Säureamide, besonders Formylverbindungen primärer und secundärer Basen, in Benzol kryoskopisch untersucht. Acetessigester und seine Substitutionsproducte riefen ausnahmslos normale Gefrierpunktserniedrigungen in Benzol hervor. Ein ähnliches Resultat ergaben Oxalessigester und verwandte Substanzen. Acetylaceton, Diacetylaceton und die Dibenzylacetone erwiesen sich als hydroxylfreie Substanzen. Ketoaldehyde oder Oxymethylenketone verhalten sich kryoskopisch ganz normal, während Allylalkohol sich wie ein beliebiger gesättigter Alkohol anormal verhält. Säurederivate organischer primärer Basen, besonders die Formylverbindungen, zeigten durchwegs ein anormales Verhalten, ähnlich den hydroxylhaltigen Verbindungen, während bei den Formylverbindungen secundärer Basen die Anomalien verschwanden. Nur das in zwei Modificationen auftretende m-Nitro-p-acettoluid zeigte ein normales Verhalten. Die Mercaptane sind im Gegensatz zu den Alkoholen kryoskopisch normale Substanzen. Phul untersuchte

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 407—408. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 33—55.

auch das kryoskopische Verhalten einiger anderer Körpergruppen. Danach zeigen die bei den Milchsäureestern gefundenen Zahlen und Curven, dafs die Hydroxylgruppe auch in Säureestern die üblichen kryoskopischen Anomalien hervorruft. Ameisensäureester lieferte normale Werthe. Es verhielten sich ferner: Pikrinsäure und o-Bromphenol normal, Antipyrin anormal, und das Phenyldimethylpyrazol sowie das Dimethylisoxazol normal. Beide isomere Dithienyle, $C_4H_3S - C_4H_3S$, verhielten sich ebenfalls kryoskopisch normal. *Sd.*

J. W. Brühl. Studien über Tautomerie [1]. — Die in Frage kommenden Substanzen wurden nach der spectrometrischen Methode untersucht und hierbei die Refractionsausdrücke

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} \text{ und } (n-1)\frac{P}{d}$$

und die Dispersion, und zwar der Mafsausdruck

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)\frac{P}{d}$$

herangezogen. Körper, welche die Gruppe HC.CO enthalten, werden als „ketisirte“, solche, welche die Gruppe C=C(OH) enthalten, „enolisirte“ genannt. Stellungsisomere Verbindungen besitzen in der Regel annähernd gleiche Molekularrefraction; auch die Molekulardispersion zeigt bei stellungsisomeren Fettkörpern nur geringe Abweichungen, etwas gröfsere bei den aromatischen Substanzen. Dagegen wird durch directe Vereinigung stark brechender und auch zerstreuender Gruppen die Molekularrefraction und namentlich die Molekulardispersion stark erhöht. Einen schwächenden Einflufs übt die Anhäufung der Halogene aus. Abermals wird der Satz bestätigt, dafs Saturationsisomere niemals, auch nicht in roher Annäherung, ähnliches Refractions- oder Dispersionsvermögen besitzen. Die Carbonylbindung des Sauerstoffs bewirkt aber stets einen stärkeren optischen Zuwachs als die ätherartige oder alkylenoxydische, oder als die hydroxylische Bindung. Die gewöhnlichen Monoketone, der Fettreihe wie der aromatischen, verhalten sich in Bezug auf Molekularrefraction und -dispersion normal, wie echte Carbonylverbindungen, ebenso auch die 1-2- und 1-4-Diketone: Diacetyl, Acetylpropionyl und Acetonylaceton; beim Acetophenon steigt indefs die Dispersion stark an. Die Brenztraubensäure und die Lävulinsäure erweisen sich durch Refraction und Dispersion als echte Ketoverbindungen.

[1]) Ber. 27, 2378—2398; J. pr. Chem. [2] 50, 119—221.

Acetessigester, sowie die in üblicher Weise einfach oder zweifach alkylirten Acetessigester sind sicher als Ketoverbindungen und nicht als Enolverbindungen anzusehen. Auf spectrometrischem Wege war indefs auch zuverlässig feststellbar, dafs die durch Einführung der Carbäthoxylgruppe CO.OR in Acetessigester oder Monalkylacetessigester erhältlichen Verbindungen die Enolform besitzen und auch beim Erwärmen behalten. Spectrometrisch ist auch der Paramidoacetessigester als Aminocrotonsäureester, $CH_3.C(NH_2)=CH.CO.OR$, erkannt worden; ebenso entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester die Hydrazoverbindung des Crotonsäureesters, $CH_3.C(NH.NHC_6H_5)=CH.CO.OR$. Der Oxalessigester erwies sich als Ester der Oxyfumarsäure oder der Oxymaleïnsäure. Die spectrometrische Untersuchung der neutralen Bernsteinsäureester, der neutralen und sauren Methylbernsteinsäureester und der neutralen Malonsäureester hat unzweifelhaft die üblichen Structurformeln für diese Körper ergeben. Die durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester und von Chloracetyl auf Natriummalonsäureester entstehenden Körper sind nicht identisch. Der auf erstere Weise sich bildende Körper leitet sich vom Oxycrotonsäureester ab und besitzt die Formel $CH_3.C(O.CO.OC_2H_5):CH.CO.OC_2H_5$. Der aus Natriummalonsäureester entstehende Körper besitzt ebenfalls eine Aethylenbindung, ist aber eine starke Säure, die mit Eisenchlorid eine intensive Farbenreaction giebt und eine der beiden Formeln $CH_3.C(OH)=C(CO.OC_2H_5)_2$ oder $CH_2=C(OH).CH(CO.OC_2H_5)_2$ besitzt. Der Diacetmalonsäureester besitzt zwei Enolgruppen, daher die Constitution $[CH_2=C(OH)]_2=C=(CO.OC_2H_5)_2$. Dagegen entspricht der Aethylacetmalonsäureester der Ketoform. Für die 1-3-Diketone läfst sich eine allgemeine Regel nicht feststellen. Das Acetylaceton ist als ein Dienol anzusehen, welches beim Erhitzen keine Ketisation erleidet. Das Verhalten der alkylirten Acetylacetone beim Erwärmen läfst auf eine continuirlich fortschreitende Ketisirung schliefsen. Das Diacetylaceton stellt ein Trienol, der Diacetessigester ein Dienol dar. Auch das spectrometrische Verhalten von Mesityloxyd und Phoron läfst die Möglichkeit zu, dafs diese Körper enolisirt sind. Dagegen zeigt die spectrometrische Untersuchung des Acetondicarbonsäuresters bestimmt die Ketoformel dieser Substanz an. Analog dem Acetylaceton kommt auch dem Aethoxalylaceton (Acetonoxalester) die Dienolformel zu. Durch Vergleich des Benzoyloxymethylenessigesters mit dem Benzoylameisensäureester konnte festgestellt werden, dafs dem ersteren

die enolisirte Formel eines Benzoyloxyacrylsäureesters zukommt. Die spectrometrische Untersuchung des methylirten und äthylirten Oxymethylencamphers ergab, dafs diese Körper sicher als enolisirte aufzufassen sind; indefs sind die spectrometrischen Werthe viel gröfser, als durch die einfache Enolisirung erklärt werden kann. Der Camphocarbonsäureester besitzt analog dem Acetessigester keine Aethylenbindung und entspricht der Ketoformel. Es besitzen ferner der carbäthoxylirte Camphocarbonsäureester eine Aethylenbindung und der äthylirte Camphocarbonsäureester die Ketoform. Die Pyrotritarsäure enthält nach der spectrometrischen Untersuchung zwei Aethylenbindungen und nur einen Carbonylsauerstoff und erweist sich somit als Furfuranderivat. Bezüglich der aus den Untersuchungen gezogenen Schlüsse, welche Laar's Hypothese [1]) nicht bestätigen, mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Sd.*

Delannoy. Ueber die Zahl der möglichen Isomeren in einem kohlenstoffhaltigen Moleküle [2]). — Angeregt durch eine Aeufserung Friedel's wurde der Versuch gemacht, die Zahl der möglichen Verkettungen von *n* Atomen zu berechnen, unter der Voraussetzung, dafs jedes Atom wenigstens mit einem anderen und höchstens mit vier anderen Atomen in Verbindung steht. Auf die Details dieser Arbeit mufs verwiesen werden. *Sd.*

L. Bouveault. Ueber die optische Isomerie in Körpern mit geschlossenen Ketten [3]). — In Erweiterung der Ansichten von Lebel und Pasteur wurde ausgeführt, dafs ein Körper mit geschlossener Kette dann optische Isomerie zeigt, wenn er keine Symmetrieebene besitzt, d. h. wenn er sich mit seinem Spiegelbilde nicht zur Deckung bringen läfst. Verschiedene Beispiele (Inosit, Campher, Terpene u. s. w.) wurden zur Erläuterung des aufgestellten Satzes herangezogen. *Sd.*

A. Combes. Ueber einige Punkte der Stereochemie, Betrachtungen zum Gegenstand einer Publication von M. Bouveault [4]). — Die Arbeit von Bouveault [5]) wurde einer kritischen Besprechung unterzogen. *Sd.*

L. Bouveault. Antwort an A. Combes [6]). — Auf die Kritik seiner Arbeit [7]) von A. Combes [8]) schrieb Bouveault eine

---

[1]) Siehe JB. f. 1885, S. 6; f. 1886, S. 15. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 239—248. — [3]) Daselbst, S. 144—147. — [4]) Daselbst, S. 261—263. — [5]) Siehe voranstehenden Auszug. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 11, 356—359. — [7]) Siehe vorvoranstehenden Auszug. — [8]) Siehe voranstehenden Auszug.

Erwiderung, worauf A. Combes[1]) in einer weiteren Publication seine Kritik noch ausführlicher gestaltete. *Sd.*

Seelig. Stereochemisches[2]). — Der Verfasser giebt eine im Allgemeinen abfällige, kurze Kritik der Stereochemie. *Sd.*

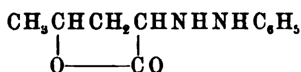
A. Claus. Ueber Stereoisomerie und die sogenannte stereochemische Isomerie[3]). — Die Hantzsch-V. Meyer'sche Theorie der Stereochemie des Stickstoffs und speciell der in der Chemiker-Zeitung[4]) erschienene Aufsatz „Grundzüge der Stereochemie" von V. Meyer wurden einer eingehenden Kritik unterworfen, auf welche hier indeſs nur verwiesen werden kann. *Sd.*

W. v. Miller und J. Plöchl. Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen[5]). — Auf Grund früherer Arbeiten und der nachfolgenden Untersuchungen wurden die bisher gewonnenen Resultate in folgende Sätze zusammengefaſst: 1. Alle Verbindungen vom Typus R.C:N.R', welche Blausäure anlagern, sind in Bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch, d. h. die drei Valenzen des Stickstoffs liegen in einer Ebene; man wird deshalb in diesem Falle vergeblich nach Stereoisomeren fahnden. 2. Lagert von zwei isomeren Verbindungen vom obigen Typus die eine Blausäure an, so kann man mit Sicherheit behaupten, daſs die andere nicht stereoisomer, sondern entweder structurisomer oder polymer ist. 3. Alle nicht anlagernden, einfach molekularen Verbindungen derselben Art enthalten asymmetrischen Stickstoff. — Anilacetessigester addirt Blausäure und geht über in Cyananilidobuttersäureäther; beim Verseifen dieses Esters entsteht Kohlensäure und Anilidoisobuttersäurenitril. Triphenylguanidin und ferner alle jene ringförmigen Körper, in welchen das Stickstoffatom eine Methingruppe vertritt (wie Pyridin, Chinolin, Pyrazol, Thiazol u. s. w.), enthalten asymmetrischen Stickstoff und lagern daher keine Blausäure an. Die von Schall und Paschkowetsky[6]) aufgefundenen Isomeren des Carbodiphenylimids und Carboditolylimids sind nach den ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen als polymere Verbindungen anzusehen. — R. Strauſs. Ueber die Anilide und Toluide der Glycosen. Die Anilide und Toluide wurden nach der von Sorokin[7]) angegebenen Methode krystallisirt gewonnen und dieselben theils in wässeriger Lösung mit verdünnter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur, theils im geschlossenen Ge-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 436—439. — [2]) J. pr. Chem. [2] 49, 134—136. — [3]) Daselbst, S. 445—465. — [4]) Chemikerzeit. 17, 1869—1876. — [5]) Ber. 27, 1281—1296. — [6]) JB. f. 1892, S. 1199. — [7]) J. pr. Chem. [2] 37, 304; JB. f. 1888, S. 2305 ff.

fäſs bei 40° direct mit Blausäure behandelt. Das *Anilidodextrosecyanid* wird aus verdünntem Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmelzp. 166 bis 168° erhalten. Das *Toluidodextrosecyanid* bildet blumenkohlähnliche Massen und schmilzt bei 128°. Das *Anilidogalaktosecyanid* schmilzt, aus methylalkoholischer Lösung gewonnen, bei 138°. Das aus Alkohol umkrystallisirte *Toluidogalaktosecyanid* schmilzt bei 145 bis 146° und das auf gleiche Weise gereinigte *Anilidolävulosecyanid* bei 131°. Die Verseifung dieser Cyanide mit Salzsäure verlief wohl rasch, doch konnten keine reinen Producte erhalten werden. Durch Behandeln der Cyanide mit sehr verdünntem Alkali in der Kälte, Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen mit Phenylhydrazin konnten indeſs farblose, krystallisirende Hydrazide gewonnen werden, welche mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid die charakteristische Violettfärbung zeigten. Das *Anilidodextrosecarbonsäurephenylhydrazid*, $CH_2OH.(CHOH)_4.CHNHC_6H_5.CONHNHC_6H_5$, krystallisirt aus Essigsäure in langen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 210°; das *Toluidodextrosecarbonsäurephenylhydrazid* bildet gestreckte, plattenförmige Kryställchen vom Schmelzp. 211 bis 212°; das *Anilidogalaktosecarbonsäurephenylhydrazid* schmilzt bei 203° und das *Toluidogalaktosecarbonsäurephenylhydrazid* bei 206°. Bei den Versuchen, diese Hydrazide in ihre Componenten zu spalten, zeigte es sich, daſs hierbei eine tiefer gehende Zersetzung eintritt. Es wurde ferner festgestellt, daſs weder das Oxim noch das Hydrazon und das Osazon der Dextrose Blausäure zu addiren vermögen. — Gustav Münch. Condensation von Aldol und Anilin. Anilin wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Aldol zusammengebracht; die Wasserabscheidung trat in der Kälte langsam, beim schwachen Erwärmen rascher ein. Das aus der ätherischen Lösung gewonnene ölartige Product wurde nach dem Reinigen schlieſslich als amorphe Masse vom Schmelzp. 73 bis 75° erhalten. Es addirt in ätherischer Lösung Blausäure. Besser erhält man das *α-Phenylamido-γ-oxyvaleriansäurenitril* durch Versetzen einer ätherischen Anilinlösung mit überschüssiger Blausäure und langsames Zufügen von Aldol als grüngelbes, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether und Benzol lösliches Oel. Durch Verseifen des in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas erhaltenen salzsauren Nitrils mit überschüssiger concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde das *Lacton der α-Phenylamido-γ-oxyvaleriansäure* erhalten, welches aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 59° gewonnen werden kann. Natronlauge führt das Lacton in die bei 143° schmelzende *α-Phenylamido-γ-Oxyvalerian-*

*säure* über, welche sich in warzenförmigen Krystallen beim Ansäuern der Lösung mit concentrirter Essigsäure ausscheidet. Aldol und Phenylhydrazin lieferten ein nicht krystallisirendes Oel als Condensationsproduct. Wird diese Condensation indefs in ätherischer Lösung in Gegenwart überschüssiger Blausäure vorgenommen, so entsteht das *Nitril*, $CH_3CHOHCH_2CH(CN)NHNHC_6H_5$, als grünliches, dickes Oel. Die Verseifung dieses Nitrils mit concentrirter Salzsäure ergab ein aus Aether in glänzenden Blättchen erhältliches, in Wasser lösliches, indifferentes Product, welches wahrscheinlich als ein Lacton



aufzufassen ist. *Sd.*

P. Frankland und J. Mac Gregor. Das Maximum der molekularen Ablenkung in der Serie der Ester der activen Diacetylglycerinsäure [1]). — In früheren Abhandlungen wurde gezeigt, dafs das Drehungsvermögen der activen Glycerinsäure abhängig ist von dem Alkoholradical, welches an Stelle des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe getreten ist, und zwar dafs das Drehungsvermögen in der Reihe der Alkylester vom Methyl- bis zum Butylglycerat steigt, der Heptylester wieder geringere, der Octylester noch geringere Drehung zeigt. Es existirt also beim Butylglycerat ein Maximum des specifischen Drehungsvermögens. Dasselbe gilt für den Begriff der „molekularen Ablenkung“

$$[\delta]_D = \frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}},$$

welcher von Guye eingeführt wurde und in dem $\alpha$ der beobachtete Drehungswinkel, $L$ die Länge des Polarisationsrohres, $M$ das Molekulargewicht und $d$ die Dichte bedeuten. Ganz ähnliche Resultate wurden nun bei den *Estern der Diacetylglycerinsäure* beobachtet. Auch hier steigt das Drehungsvermögen bis zu dem Isobutylester, während die Heptyl- und Octylester wieder ein geringeres Drehungsvermögen zeigen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann das „Asymmetrieproduct“ von Guye und Chavanne [2]) nicht herangezogen werden. *Sd.*

P. Frankland und J. Mac Gregor. Beobachtungen über den Einflufs der Temperatur auf die optische Activität organischer Flüssigkeiten [3]). — Die Untersuchung des Drehungsvermögens der

[1]) Chem. Soc. J. 65, 750—760. — [2]) JB. f. 1893, S. 45. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 760—771.

Ester der activen Glycerinsäure und der Diacetylglycerinsäure hat ergeben, dafs das Drehungsvermögen mit Zunahme der Temperatur bei den genannten Substanzen wächst. *Sd.*

A. Piutti. Ueber die molekulare Asymmetrie und das Drehungsvermögen organischer Körper. Erste Mittheilung[1]). — Die Theorie von Guye über den Zusammenhang der Aenderung des Drehungsvermögens mit jener der Asymmetrie im Aufbau der Moleküle steht häufig im Widerspruch mit den beobachteten Thatsachen. Dies wurde an einer Anzahl Derivaten des Asparagins erläutert. *Sd.*

H. Goldschmidt und S. Freund. Ueber den Einflufs der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen optisch activer Körper[2]). — Optisch active Verbindungen wurden mit stellungsisomeren Radicalen der aromatischen Reihe verknüpft, worauf das Drehungsvermögen der so gewonnenen isomeren Körper bestimmt wurde:

*Zusammenstellung des specifischen und molekularen Drehungsvermögens der Phenyl- und Tolylcarbaminsäureester.*

Derivate des activen Amylalkohols:

| | Phenyl-carbaminsaures Amyl | o-Tolyl-carbaminsaures Amyl | m-Tolyl-carbaminsaures Amyl | p-Tolyl-carbaminsaures Amyl |
|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_D$ | + 4,19° | + 2,66° | + 3,85° | + 4,47° |
| $[M]_D$ | + 8,67 | + 5,88 | + 8,51 | + 9,88 |

Derivate des Menthols:

| | Phenyl-carbaminsaures Menthyl | o-Tolyl-carbaminsaures Menthyl | m-Tolyl-carbaminsaures Menthyl | p-Tolyl-carbaminsaures Menthyl |
|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_D$ | — 77,21° | — 65,88° | — 71,43° | — 72,30° |
| $[M]_D$ | — 212,33 | — 190,39 | — 206,44 | — 208,94 |

Derivate des r-Carvoxims:

| | Carbanilido-r-Carvoxim | Carbo-o-Tolu-ido-r-Carvoxim | Carbo-m-Tolu-ido-r-Carvoxim | Carbo-p-Tolu-ido-r-Carvoxim |
|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_D$ | + 31,67° | + 27,40° | + 29,79° | + 30,75° |
| $[M]_D$ | + 89,94 | + 81.65 | + 88,77 | + 91,64 |

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 85—97. — [2]) Zeitschr. phys. Chem. **14**, 394—408.

Substituirte Benzoyl-r-Carvoxime:

| | $[\alpha]_D$ | $[M]_D$ |
|---|---|---|
| Benzoyl-r-Carvoxim | + 26,64 | + 71,66 |
| o-Toluyl-r-Carvoxim | + 27,08 | + 76,64 |
| m-Toluyl-r-Carvoxim | + 26,86 | + 76,01 |
| p-Toluyl-r-Carvoxim | + 23,44 | + 66,34 |
| Phenacetyl-r-Carvoxim | + 40,63 | + 114,98 |
| o-Brombenzoyl-r-Carvoxim | + 25,96 | + 90,34 |
| m-Brombenzoyl-r-Carvoxim | + 18,24 | + 63,48 |
| p-Brombenzoyl-r-Carvoxim | + 14,90 | + 51,85 |
| o-Nitrobenzoyl-r-Carvoxim | ± 0,00 | ± 0,00 |
| m-Nitrobenzoyl-r-Carvoxim | + 20,68 | + 64,94 |
| p-Nitrobenzoyl-r-Carvoxim | + 17,33 | + 54,42 |

*Sd.*

A. Le Bel. Versuch der Spaltung der ungesättigten Körper [1]). — Um die Annahme, dafs ungesättigte Verbindungen optisch inactiv sind, experimentell zu erhärten, wurden Culturversuche mit Pilzen auf Allylalkohol, $\alpha$-crotonsaurem Ammonium, Maleïnsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure enthaltenden Lösungen ausgeführt. Mit Ausnahme der zwei letztgenannten Säuren wurden bei allen anderen Substanzen nur optisch inactive Flüssigkeiten erhalten. Die Mesaconsäure ergab mit Schimmelpilzcultur eine ziemlich stark rechtsdrehende, die Citraconsäure eine stark linksdrehende Flüssigkeit. Die Untersuchung der mit Citraconsäure erhaltenen Flüssigkeit ergab, dafs der darin enthaltene optisch active Körper *Citramalsäure* ist, deren Methyläther bei 105 bis 140° destillirte. Es waren also die Elemente des Wassers aufgenommen worden und die ungesättigte Säure war in eine optisch active gesättigte Substanz übergegangen. *Sd.*

J. U. Nef. Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. Zweite Abhandlung [2]). — Das zweiwerthige Kohlenstoffatom zeigt sich in dem *Methyl-* resp. *Aethylisocyanid* viel zugänglicher als bei den aromatischen Isocyaniden; die Reactionen sind aber den bei den aromatischen Körpern erhaltenen ganz analog. Methylisocyanid addirt langsam in der Kälte, rascher beim kurzen Erwärmen auf 100° im Einschmelzrohre Benzoylchlorid; das entstehende Imidchlorid setzt sich jedoch mit Wasser sofort um zu dem *Benzoylameisensäuremethylamid*, $C_6H_5CO.C(=N-CH_3)OH$, welches aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in schwach gelblichen,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 292—295. — [2]) Ann. Chem. 280, 291—342; vgl. JB. f. 1892, S. 901.

flächenreichen Krystallen vom Schmelzp. 74° erhalten werden kann. Das Amid löst sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem dagegen reichlich auf. Durch Auflösen in verdünnter, kalter Natronlauge, Ansäuern der Lösung und Ausschütteln derselben mit Aether kann ein Oel gewonnen werden, welches wahrscheinlich ein Hydrat des Amids ist, und das über Schwefelsäure unter Bildung eines polymeren Amids fest wird. Das Benzoylameisensäuremethylamid liefert in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin das *Benzoylameisensäuremethylamidphenylhydrazonhydrat*, $CH_3N=C(OH)-C(OH)(C_6H_5)(NHNHC_6H_5)$, welches in Wasser unlöslich ist, von kalter Natronlauge nicht in die Componenten gespalten wird, grofse Neigung besitzt, Wasser abzuspalten und dabei in das gelbe Nadeln vom Schmelzp. 163° bildende *Benzoylameisensäurephenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, überzugehen. *Aethylisocyanid* hält sich sowohl beim Aufbewahren als beim Erhitzen im Einschmelzrohre bis 210° unverändert; erhitzt man es aber auf höhere Temperatur, so lagert es sich fast quantitativ in *Propionitril* um. Beim Erhitzen des Aethylisocyanids mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff im Einschmelzrohre auf 110 bis 120° bildet sich glatt *Aethylsenföl*. Erhitzt man Aethylisocyanid mit einer alkoholischen Schwefelwasserstofflösung unter Druck auf 100°, so bildet sich das bei 125° bei 14 mm Druck siedende, in Wasser langsam lösliche *Thioformäthylamid*, $C_2H_5N=CH.SH$, welches einen bitteren Geschmack besitzt und mit alkoholischem Natriumäthylat keinen Niederschlag giebt. Wird Aethylisocyanid in Chloroform mit Chlorgas behandelt, oder läfst man darauf in ätherischer Lösung Sulfurylchlorid einwirken, so entsteht das *Aethylisocyanchlorid* oder *Aethylimidocarbonylchlorid*, $C_2H_5N=CCl_2$, welches stechend riecht und bei 102° siedet. Mit Chloracetyl vereinigt sich Aethylisocyanid schon bei 0°, leichter bei gewöhnlicher Temperatur zu *Aethylimidopyruvylchlorid*, $C_2H_5N=CCl-COCH_3$, welches, mit Wasser zersetzt, nach dem Zufügen von Phenylhydrazin das *Hydrazon des Brenztraubensäureäthylamids* liefert. Dieses Hydrazon ist unlöslich in Wasser und Alkalien und kann aus alkoholischer Lösung in farblosen, schönen Krystallen vom Schmelzp. 165° erhalten werden. Mit Phosgen vereinigt sich das Aethylisocyanid schon bei — 15° explosionsartig. Auch Chlorkohlensäureäther lagert sich an Aethylisocyanid an, doch ist das Reactionsproduct schwer zu fassen. Es gelang indefs, ein Oel zu gewinnen, welches beim Kochen mit Kalkwasser *äthyloxaminsauren Kalk* in Nadeln lieferte. Es wurde ferner nachgewiesen, dafs Tetrachlorkohlenstoff bei 180°, Benzolsulfonchlorid bei 85° und

Benzylchlorid bei 120° mit Aethylisocyanid reagiren und dafs sich letzteres mit alkoholfreiem Natriumäthylat längere Zeit ohne Veränderung auf 130 bis 170° erhitzen läfst. — Die *Knallsäure* ist mit Carbyloxim identisch und enthält ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom, C=NOH. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Knallnatrium oder auf Knallsilber bildet sich nicht Blausäure, sondern *Formylchloridoxim*, HON=CHCl, welches aus Aether in wasserhellen, centimeterlangen, farblosen Nadeln krystallisirt. In gröfseren Mengen aufbewahrt, oder bei gelinder Erwärmung zersetzt sich dieses Oxim mit zischendem Geräusch unter grofser Wärmeentwickelung und Bildung von Kohlenoxyd und salzsaurem Hydroxylamin. Das Oxim ist sehr giftig und wirkt ätzend; es wird weder von Alkohol noch von Wasser zersetzt. Durch Behandeln des Formylchloridoxims in wässeriger Lösung mit Silbernitrat wurde neben Chlorsilber *Knallsilber*, C:NOAg, erhalten, das durch Digeriren mit Chlorkaliumlösung in das von Liebig entdeckte Doppelsalz AgON:C + KON:C übergeführt werden konnte. Trägt man dieses Doppelsalz in wässeriger Lösung in verdünnte Salpetersäure ein, so scheidet sich Knallsilber in feinen Nadeln aus. Zersetzt man das Knallsilber in wässeriger Suspension mit der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure, so bildet sich neben Formylchloridoxim noch als intermediäres Product das *Silberformylchloridoxim*, ClHC:NOAg. Ganz analog verhält sich Schwefelwasserstoff unter gleichen Umständen gegen Knallsilber: Es bilden sich neben einander *thioameisenhydroxamsaures Silber*, AgON:CH(SH), und freie *Thioameisenhydroxamsäure*, HON:CH(SH). Anilin führt Formylchloridoxim glatt in *Phenylisuretin*, HONH–CH=N$C_6H_5$, über, welches aus Aether in flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 138° (unter Zersetzung) krystallisirt. Beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Natronlauge wird Phenylisocyanid und Hydroxylamin gebildet. Das Phenylisuretin läfst sich auch aus Isuretin beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung gewinnen. Wird eine ätherische Lösung von Formylchloridoxim mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit durchgeschüttelt, so scheidet sich das secundäre Ammoniaksalz der *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, HON=C(OH)–C(CN)=NOH, als gelbes Pulver ab. Die Säure selbst bildet, aus Aether-Ligroin umkrystallisirt, farblose Würfel oder vierseitige Prismen vom Schmelzp. 117 bis 118°; sie ist in Wasser leicht, in Ligroin und Benzol schwer löslich, riecht stark sauer, giebt gelbe einfach- und zweifachsaure Salze und wird durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung blutroth gefärbt. Ihr primäres *Silbersalz*, $C_3H_2N_3O_3Ag$,

bildet rein gelbe, flache Prismen, ihr secundäres *Kaliumsalz*, $C_3HN_3O_3K_2 + H_2O$, ein gelbes Krystallpulver. Mit überschüssigem Ammoniak versetzt, zersetzt sich die Säure unter Bildung der schon von Ehrenberg[1]) beobachteten Körper; eine gleiche Zersetzung erleidet die Säure beim Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge wird die Säure unter Bildung von Ammoniak in einen Körper $C_3HN_2O_4K.H_2O$ übergeführt. Wird endlich die Säure mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, so wird sie unter Bildung von Oxalsäure, Kohlendioxyd, Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin zersetzt. — *Desoxyfulminursäure* ist identisch mit *Cyanisonitrosoacetamid*, HON=C(CN)–C(OH)=NH. Wird Cyanisonitrosoessigäther[2]) mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein gelbes Salz ab, welches, mit verdünnter Salzsäure zerlegt, an Aether das in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 184° krystallisirende Cyanisonitrosoacetamid abgiebt. Die aus Knallsilber gewonnene Desoxyfulminursäure wird andererseits beim Erwärmen mit Natronlauge oder Kalilauge in Cyanisonitrosoessigsäure und in Isonitrosomalonsäure gespalten. — Setzt man zu einer Lösung von Knallnatrium, welche etwas Natriumhydrat enthält, eine Lösung von Ferrosulfat, so bildet sich eine gelbe Lösung, in welcher das Eisen weder durch Natronlauge noch durch Schwefelammonium nachgewiesen werden kann. Wird diese gelbe Lösung verdunstet, so scheiden sich zuerst lange, gelbe Nadeln von *Natriumferrofulminat* oder *ferroknallsaurem Natrium*, $Na_4Fe(ON:C)_6 + 18H_2O$, ab, welche in Wasser leicht löslich sind und andererseits trocken ihr Krystallwasser allmählich verlieren. Ganz entwässert ist es bloſs als ein Gemenge von Knallnatrium und Knalleisen anzusehen. Die freie Säure läſst sich nicht darstellen, sowie auch das Natriumsalz nicht sehr beständig ist. — Erhitzt man Knallsilber mit Jodäthyl in ätherischer Lösung auf 50°, oder läſst man das Gemenge stehen, so treten immer heftige Explosionen ein. Diese können vermieden werden, wenn man das Gemenge abkühlt; nach drei Wochen ist dann die Umsetzung vollendet und das Product besteht hauptsächlich aus Aethylcyanat und Aethylcyanurat. Isuretin liefert mit Jodäthyl und alkoholischer Natriumäthylatlösung gekocht *Aethoxyformamidin*, $C_2H_5ON:CHNH_2$, als schwach basisch riechendes Oel vom Siedep. 170 bis 175°. Dieses liefert ein Platindoppelsalz vom Schmelzp. 153°. Wird dieses Amidin mit

[1]) J. pr. Chem. [2] 30, 43—44. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 504; siehe diesen JB. unter Cyansäuren.

verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit behandelt, so entsteht *Aethoximformylchlorid*, $C_2H_5ON:CHCl$. Läfst man auf α-Benzylhydroxylamin Chloroform und Aetzkali einwirken, so tritt wohl eine energische Reaction ein, doch entsteht hierbei das *Benzylcarbyloxim*, $C_7H_7ON:C$, nur in ganz geringer Menge. *Sd.*

Roland Scholl. Ueber Formylchloridoxim, das erste Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Fulminate [1]. — Mit concentrirter Salzsäure behandelt, zerfällt das Knallquecksilber bekanntlich in Hydroxylamin und Ameisensäure. Diese Reaction ist indessen eine secundäre. Zunächst entsteht nämlich eine leicht zersetzliche Substanz *Formylchloridoxim*, Cl.CH:N.OH. Zur Gewinnung desselben wird das Knallquecksilber in Knallnatrium übergeführt, die Lösung des Salzes mit concentrirter Salzsäure unter Kühlung versetzt, das Formylchloridoxim in Aether aufgenommen und rasch im Luftstrom abgeblasen. Die in langen Nadeln krystallisirende Verbindung wird mit Petroläther ausgewaschen. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung: C:N.ONa + 2HCl = NaCl + Cl.CH:N.OH. Das Formylchloridoxim ist eine äufserst flüchtige Substanz, besitzt einen stechenden Geruch und wirkt giftig. Es ist nicht explosiv, aber von äufserst zersetzlicher Natur. Es hält sich, auch in geschlossenen Gefäfsen, selten länger als eine viertel oder eine halbe Stunde. In Petroläther ist das Formylchloridoxim beinahe unlöslich, in den meisten übrigen organischen Solventien und Wasser leicht löslich. Die Lösung in Amylalkohol gesteht nach einigen Minuten zu einer Krystallmasse von salzsaurem Hydroxylamin. Dieselbe Umwandlung findet in salzsaurer Lösung statt. Wird Formylchloridoxim in eiskalte Natronlauge eingetragen und umgeschüttelt, so wird es in Knallnatrium zurückverwandelt: Cl.CH:N.OH + 2NaOH = C:N.ONa + NaCl + $2H_2O$. Durch Umschütteln der sorgfältig bereiteten Lösung mit einer ätherischen Quecksilberchloridlösung wird Knallquecksilber gewonnen. *Ht.*

R. Pictet. Experimentelle Untersuchungen über den Krystallisationspunkt einiger organischer Substanzen [2]. — Für eine Serie reiner organischer Substanzen wurde der Gefrierpunkt bestimmt und dabei der Einflufs des Eintrittes einer Methylgruppe oder der Substitution von Chlor an Stelle von Wasserstoff auf die Gefrierpunktsänderung ermittelt. Die gefundenen Werthe waren folgende:

[1]) Ber. 27, 2816—2822. — [2]) Compt. rend. 119, 955—957.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzylchlorid | — 47,9° | Propionsäure | — 24,5° |
| Chlorobenzol | — 17,0 | o-Xylol | — 45,0 |
| Benzotrichlorid | — 17,0 | Isobuttersäure . . unter | — 100,0 |
| Benzaldehyd | — 13,5 | Toluol „ | — 100,0 |
| Pyridin | — 100,0 | Milchsäure „ | — 100,0 |
| Piperidin | — 17,0 | Mesitylen „ | — 100,0 |
| Chinolin | — 19,5 | Methylanilin „ | — 100,0 |
| Zimmtaldehyd | — 7,5 | m-Xylol „ | — 100,0 |

Durch Eintritt von Methylgruppen wird demnach der Gefrierpunkt immer erniedrigt. Durch successiven Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff wird der Gefrierpunkt bis zu einer gewissen Grenze erhöht und bleibt dann constant. Bei den homologen Säuren scheint der Gefrierpunkt theils mit der paaren oder unpaaren Anzahl Kohlenstoffatome, theils mit den Structurverhältnissen (Isomerien) zusammenzuhängen; letzteres gilt auch für die drei isomeren Xylole. *Sd.*

L. Brunner. Ueber die Schmelzwärmen einiger organischer Verbindungen [1]). — Es wurden die Schmelzwärmen folgender Körper bestimmt:

| | Schmelzwärme | | Schmelzwärme |
|---|---|---|---|
| Methyloxalat | 42,6 Cal. | p-Chlornitrobenzol | 21,4 Cal. |
| Crotonsäure | 25,3 „ | o-Nitrophenol | 26,8 „ |
| Phenylessigsäure | 25,4 „ | p-Kresol | 26,3 „ |
| Bromalhydrat | 16,9 „ | Azoxybenzol | 21,6 „ |
| Stearinsäure | 47,6 „ | Azobenzol | 27,9 „ |
| Palmitinsäure | 39,2 „ | p-Chloranilin | 37,2 „ |
| p-Dichlorbenzol | 29,9 „ | α Naphtylamin | 22,3 „ |
| p-Dibrombenzol | 20,6 „ | Benzophenon | 23,7 „ |
| m-Chlornitrobenzol | 29,4 „ | Menthol | 18,9 „ |

*Sd.*

E. Donath. Ueber die hydrolytischen Spaltungen organischer Substanzen [2]). — Die Theorie gipfelt in folgenden Sätzen: 1. „Alle der hydrolytischen Spaltung fähigen organischen Substanzen enthalten in ihrem Molekül mindestens ein Sauerstoffatom in der anhydrid- oder oxydartigen Bindung. Diese hat das Bestreben, in die mit bedeutend gröſserer Wärmeentwickelung verbundene Hydroxylbindung überzugehen. 2. Die die Spaltung veranlassenden Substanzen, Säuren, Alkalien, sowie Enzyme, sind in ihren Lösungen entweder in hoch hydratisirtem Zustande erhalten oder haben das Bestreben, sich zu hydratisiren. 3. Zwischen dem

[1]) Ber. 27, 2102—2107. — [2]) Zeitschr. Naturw. 67, 179—192; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 158.

spaltbaren und dem spaltenden Körper besteht eine, wenn auch sehr geringe, Affinität (chemische Spannung), welche, eventuell durch eine Erhöhung der Temperatur unterstützt, den (hydratisirten) spaltenden Körper veranlafst, 1 Mol. Wasser in einer Art von molekularem status nascens abzutrennen. 4. Das lockere, nicht als Hydroxyl gebundene Wasserstoffatom desselben veranlafst den verkettenden Sauerstoff der organischen Substanz zur Hydroxylbildung, in Folge deren die Spaltung und eine Art innere Verbrennung (unter Wärmeentwickelung) erfolgt.“ *Sd.*

A. Ladenburg. Ueber die Hydrirungsmethode durch Natrium und Alkohol [1]). — Prioritätsreclamation gegenüber Einhorn, welcher diese Reductionsmethode Baeyer zuschreibt. *Sd.*

G. Wendt in Berlin. Verfahren zur Verstärkung der Wirksamkeit von Condensationsmitteln. D. R.-P. Nr. 75455 [2]). — Um bei organischen Synthesen die Wirksamkeit der Condensationsmittel zu verstärken, wird denselben Infusorienerde zugemischt. *Sd.*

H. Thoms. Bemerkungen zu Tschirch's sogenanntem natürlichen System der neuen Arzneimittel [3]). — Es wird die Ansicht vertreten, dafs das aufgestellte System der Arzneimittel kein „natürliches“ System sei, da ein solches sich auf die Wirkung der Arzneimittel auf den Organismus gründen müsse, während bei Tschirch die chemische Zusammensetzung das Eintheilungsprincip bildet. *Sd.*

H. Ost. Künstliche Herstellung kohlenstoffhaltiger Arzneimittel [4]). — Der Verfasser giebt eine ausführliche Beschreibung der Entwickelung der künstlichen Herstellung von Arzneimitteln bis auf die jüngste Zeit. *Sd.*

# Verbindungen der Fettreihe.

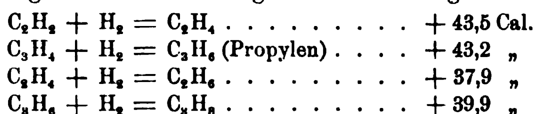
## Kohlenwasserstoffe.

Berthelot und Matignon. Ueber die Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe [5]). — Es wurde die Verbrennungswärme einer Reihe von Kohlenwasserstoffen neuerdings mit gröfster Sorgfalt in der calorimetrischen Bombe bestimmt und mit der Bildungswärme dieser Körper verglichen:

[1]) Ber. 27, 78. — [2]) Patentbl. 15, 558. — [3]) Apoth.-Zeitg. 1894, S. 847—849. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 81—85, 157—160, 239—246. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 11, 738—741.

| | Verbrennungswärme | | Bildungswärme | |
|---|---|---|---|---|
| Methan | 213,5 | 158,8 | + 18,7 | + 4,9 |
| Aethan | 372,3 | | + 23,3 | |
| Propan | 528,4 | 156,1 | + 30,5 | + 7,2 |
| Aethylen | 341,2 | 158,1 | + 14,6 | + 5,2 |
| Propylen | 499,3 | | — 9,4 | |
| Trimethylen | 507,8 | | — 17,1 | |
| Acetylen | 315.5 | 158,1 | — 58,1 | + 5,5 |
| Allylen | 473,6 | | — 52,6 | |

Für die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe ist daher die Verbrennungswärme = 213,5 + 157,5 *n*, die Bildungswärme = + 18,7 + 5,5 *n*; für die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe ist die Verbrennungswärme = 341,2 + 157,5 *n*, die Bildungswärme = — 14,6 + 5,5 *n*; für die Acetylenkohlenwasserstoffe endlich ist die Verbrennungswärme = 315,5 + 157,5 *n*, die Bildungswärme = — 58,1 + 5,5 *n*. Die Bildungswärme für den Uebergang in einen gesättigteren Zustand zeigt auch eine Regelmäſsigkeit:


$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ . . . . . . . . . + 43,5 Cal.
$C_3H_4 + H_2 = C_3H_6$ (Propylen) . . . . + 43,2 „
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ . . . . . . . . . + 37,9 „
$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ . . . . . . . . . + 39,9 „

Das Trimethylen gehört entschieden nicht in die Reihe der Aethylenkohlenwasserstoffe. *Sd.*

F. C. Phillips. Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen. I. Mittheilung: Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen [1]. — Diese Mittheilung bezieht sich zunächst auf das Verhalten von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zu oxydirenden Agentien und behandelt sodann die Einwirkung von Gasen sowohl auf gelöste Metallsalze und andere Körper, als auch auf jene bei hohen Temperaturen auf trockenem Wege. In trockenen Gasgemischen wird Wasserstoff bei 60 bis 70° durch Luft und Palladiumasbest gänzlich oxydirt. Bei feuchten Gemischen geht die Verbrennung schon bei gewöhnlichen Temperaturen leicht und vollständig vor sich. Bei Verwendung von Platinasbest wurden nahezu die gleichen Resultate wie mit Palladiumasbest erhalten; dagegen zeigen Goldasbest, Iridiumasbest und ein mit kohlensaurem Kali versetzter Palladiumasbest eine entschieden geringere Wirksamkeit. Die

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 6, 213—228; Amer. Chem. J. 16, 163—187.

Versuche mit Kohlenwasserstoffen ergaben: 1. Die Oxydationstemperatur hängt, wie bereits bekannt, von der Natur der Contactsubstanz ab. 2. Es sind oft, jedoch nicht immer, zwei Stadien des Oxydationsprocesses zu erkennen: Nachdem bei steigender Temperatur ein Moment eingetreten, wo nur minimale Mengen von Kohlensäure entstehen und bei einer Steigerung von 20, 30 und mehr Graden hierin keine Veränderung eingetreten, bildet sich momentan viel Kohlensäure, was an einen Uebergang von langsamer Verbrennung zu solcher mit Flammenentwickelung erinnern könnte. Oft läſst sich überhaupt nur die heftige Reaction beobachten: Dem Anschein nach sind bei hohen Temperaturen die Kohlenwasserstoffmoleküle gegenüber Sauerstoff sehr labil. 3. Unter im Uebrigen vollständig gleichen Versuchsbedingungen schwankt die Oxydationstemperatur desselben Kohlenwasserstoffs oft innerhalb weiter Grenzen: Ohne Einfluſs ist hierauf eine Aenderung in dem Verhältniſs zwischen Kohlenwasserstoff und Luft. 4. Die Paraffine sind gegen erhitzte Luft und Palladiumasbest am beständigsten; dann folgen Acetylen und Kohlenoxyd, während die Olefine am leichtesten zersetzt werden. 5. Die niedrigsten Glieder einer homologen Reihe sind am beständigsten. 6. Von allen brennbaren Gasen oxydirt sich unter dem Einfluſs von Palladiumasbest nur Wasserstoff in der Kälte. 7. Bei Luftüberschuſs bilden sich aus Kohlenwasserstoffen stets gleichzeitig Wasser und Kohlensäure. 8. Auch wenn bei Luftüberschuſs ein beträchtlicher Theil des Kohlenwasserstoffs unzersetzt entweicht, oxydirt sich der übrige Theil stets vollständig unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Kohlensäure. Bei nicht genügender Sauerstoffmenge kann auch Kohlenoxyd entstehen. 9. Nach der Stärke ihrer Oxydationswirkung geordnet, bilden die geprüften Metalle folgende Reihe: Osmium (am kräftigsten wirkend), Palladium, Platin, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Gold. Das die Oxydation des Aethylens schon bei unter 150° bewirkende Osmium wirkt ausgesprochen am kräftigsten; gegenüber Wasserstoff ist Rhodium schwächer als Palladium. 10. Bei Luftüberschuſs und heller Rothgluth wirkt Palladiumasbest ebenso vollständig wie Kupferoxyd. 11. Erglühen des Palladiumasbests ist für die Einleitung der Verbrennung, falls dieselbe nicht quantitativ zu sein braucht, nicht nothwendig. 12. Die Menge des auf dem Asbest fein vertheilten Metalls ist ohne Einfluſs, doch wächst mit der Menge des Metalls die Neigung zum Erglühen. Die Behauptung von Berliner[1]),

[1]) Pogg. Ann. [N. F.] 35, 791.

dafs bei der Reaction $H_2 + O = H_2O$ die katalytische Wirkung jedes Metalls bei einer bestimmten Temperatur beginnt und sich in dem Mafse, als jene wächst, steigert, konnte nicht bestätigt werden. Paraffine werden bei Gegenwart von Wasserstoff und überschüssiger Luft durch Palladiumasbest nur dann verbrannt, wenn durch zu schnelle Oxydation des Wasserstoffs Erglühen des Palladiums eintritt. Für Olefine, Wasserstoff und Luft gilt dasselbe: Die Oxydationstemperaturen jener liegen nur niedriger, als diejenigen der entsprechenden Paraffine. Wird Wasserstoff zu einem Gemenge von Kohlenoxyd und Luft gesetzt, so sinkt bei Anwendung von Palladiumasbest die Verbrennungstemperatur von 300° auf 100°. Bezüglich des Verhaltens von Kohlenwasserstoffen gegen Metalloxyde erscheint der Schlufs berechtigt, dafs das Schwanken der Verbrennungstemperatur nicht auf Apparat und Materialien zurückzuführen ist. *Sd.*

F. C. Phillips. Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen. II. Mittheilung: Qualitative Reactionen [1]). — Es wurde das Verhalten von Wasserstoff, Methan, Aethan, Propan, Isobutan, Heptan, Aethylen, Propylen, Isobutylen, Trimethylen, Acetylen, Allylen, Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid, Methylhydrosulfid und Methylsulfid, Stickstoff und Sauerstoff gegen feste Substanzen und Lösungen in eigens beschriebenen Apparaten bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur untersucht. Auf die in zahlreichen Tabellen niedergelegten Resultate dieser eingehenden Arbeit kann hier nur verwiesen werden. *Sd.*

F. C. Phillips. Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen. III. Mittheilung: *Substitutionsproducte der Einwirkung von Chlor auf Methan* [2]). — Natürliches Gas von Murraysville bei Pittsburgh, welches 95,40 Proc. Methan enthält, wurde unter wechselnden Verhältnissen mit Chlor behandelt. Die Producte enthielten immer nur Kohlenstofftetrachlorid neben Methylchlorid; Chloroform und Methylenchlorid traten höchstens in Spuren auf. — IV. Mittheilung: *Präparation von Halogenderivaten der Alkyle und Olefine.* Es wurden die bekannten Methoden zur Herstellung der Halogenderivate der Paraffine und Olefine einer Besprechung unterzogen. — V. Mittheilung: *Zusammensetzung von natürlichem Gas.* Das Gas von Allegheny besteht der Hauptmasse nach aus Methan und Aethan nebst Stickstoff, Kohlensäure, Spuren von Sauerstoff und Ammoniak. Wasserstoff, Olefine, Acetylen,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 229—254; Amer. Chem. J. 16, 255—277, 340—361. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 361—365, 406—429.

Allylen und Kohlenoxyd fehlen in diesem Gase immer. Die Hypothesen von Engler und von Mendelejeff sind mit der völligen Abwesenheit der Olefine und von Kohlenoxyd nicht vereinbar. *Sd.*

Lothar Meyer. Ueber die Darstellung der Paraffine [1]. — F. Kluge [2] hat im Auftrage L. Meyer's die eigenthümliche Spaltung der Alkyljodide beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid untersucht und gefunden, dafs der Ort der Spaltung nicht von der Stellung des Jods, sondern von dem angewandten Wärmegrad abhängt. Je höher die Temperatur, desto weiter geht die Spaltung. Sowohl primäre wie secundäre und tertiäre Jodide geben mit Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohre nur Paraffine, während im offenen Gefäfse nur Olefine entstehen. Die Temperatur, bei welcher die Abspaltung des Jodwasserstoffs und dessen reducirende Wirkung beginnt, ist je nach der Natur des Alkoholradicals sehr verschieden. Nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der angestellten Versuche:

| Angewandt | Temperatur | Product |
|---|---|---|
| N-Propyljodid ........ | 130° | Propan |
| Isopropyljodid ........ | 145 | „ |
| N-Butyljodid ......... | 140 | Butan |
| Sec. Butyljodid ....... | 80 | „ |
| „ „ ........ | 160 | Propan |
| „ „ ........ | 225 | „ |
| Tert. „ ........ | 30 | Butan |
| „ „ ........ | 140 | Propan mit wenig Butan |
| „ „ ........ | 150 | Propan |
| Isoamyljodid ......... | 140 | Butan |
| Sec. N-Hexyljodid ..... | 80 | Hexan |
| „ „ ..... | 90 | Hexan mit wenig Butan |
| „ „ ..... | 128 | Butan mit wenig Propan |
| „ „ ..... | 225 | Propan |
| „ Octyljodid ....... | 125 | Butan *Sd.* |

Lothar Meyer. Die niederen Paraffine: Aethan und Propan [3]. — A. Hainlen [4] hat im Auftrage L. Meyer's Siedepunkt, Dampfspannung, kritische Temperatur, kritischen Druck und Dichte im flüssigen Zustande für *Aethan* und *Propan* bestimmt. Die endgültigen Ergebnisse sind in den nachstehenden Tafeln enthalten.

[1] Ber. 27, 2766—2767; vgl. auch JB. f. 1893, S. 613. — [2] Ann. Chem. 282, 214—228. — [3] Ber. 27, 2767—2769. — [4] Ann. Chem. 282, 229—245.

Dichte im tropfbaren Zustande:

| Temperatur °C. | 0 | + 6,2 | 10,5 | 11,5 | 15,9 |
|---|---|---|---|---|---|
| Dichte des Aethans | 0,466 | — | 0,396 | — | — |
| „ „ Propans | 0,536 | 0,524 | — | 0,520 | 0,515 |

Dampfspannung:

| Temperatur °C. | Druck in Atmosphären | | Temperatur °C. | Druck in Atmosphären | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Aethan | Propan | | Aethan | Propan |
| — 89,5 | 0,95 | — | 0 | 23,3 | — |
| — 37 | — | 1,0 | + 1 | — | 5,1 |
| — 33 | — | 1,8 | + 5,5 | — | 5,9 |
| — 31 | 11,0 | — | + 12,5 | — | 7,1 |
| — 20 | 14,5 | — | + 15 | 32,3 | — |
| — 19 | — | 2,7 | + 22 | — | 9,0 |
| — 15 | — | 3,1 | + 34,5 | 50,0 | — |
| — 11 | 18,3 | 3,6 | + 53 | — | 17,0 |
| — 5 | — | 4,1 | + 85 | — | 35,0 |
| — 2 | — | 4,8 | + 102 | — | 48,5 |

Der Siedepunkt des Aethans ist — 89,5° C. bei 0,735 m Druck, der des Propans — 37° C. bei 0,760 m.

Kritische Daten:

| | Aethan | Propan |
|---|---|---|
| Der Meniscus wird undeutlich bei | + 32° | + 101° |
| Gas und Flüssigkeiten zeigen noch verschiedene Dichte bei | 38° | 109° |
| Gas und Flüssigkeit sind gleich dicht bei | 40° | 110° |
| Die Nebelbildung beim Abkühlen tritt ein bei | 34,5° | 102° |
| Bei dieser Temperatur beträgt der Druck | 50 Atm. | 48,5 Atm. |

*Sd.*

K. Olszewski. Zur Berichtigung [1]. — Es wird anläfslich der Veröffentlichung Lothar Meyer's [2] „über die niederen Paraffine *Aethan* und *Propan*" darauf hingewiesen, dafs der Verfasser die Siedetemperaturen, die kritischen Temperaturen und die kritischen Drucke dieser Gase bereits vor fünf Jahren be-

[1]) Ber. 27, 3305—3306. — [2]) Siehe voranstehenden Auszug.

stimmte und publicirte [1]). Die damals erzielten Resultate werden nochmals mitgetheilt. *Sd.*

Ida Welt. Ueber die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem activen Radical Amyl [2]). — Es wurde das optische Verhalten einiger die Amylgruppe enthaltender Kohlenwasserstoffe untersucht und auch festgestellt, dafs eine Erhöhung der Temperatur das Drehungsvermögen dieser Körper nur wenig ändert. Die corrigirten Werthe für $[\alpha]_D$ waren folgende:

| | $[\alpha]_D$ | Temperatur |
|---|---|---|
| Aethylamyl . . . . . | + 6,23 bis + 6,43 | 17° |
| Propylamyl . . . . . | + 6,44 | 16 |
| Isobutylamyl . . . . | + 5,88 | 20 |
| Diamyl . . . . . . . | + 12,08 | 21 |

*Sd.*

Bunte. Ueber die Bildung von Naphtalin und Benzin bei der Leuchtgasfabrikation [3]). — Verfasser wies darauf hin, dafs das *Naphtalin* sich in den Gasretorten nur bei starker Erhitzung bildet. Das entwickelte Leuchtgas ist anfangs reich an Methan und arm an Wasserstoff, während am Ende der Destillation Wasserstoff vorwiegt. Wird *Benzin* überhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Naphtalin. Bei noch höherer Temperatur wird die Dissociation der Kohlenwasserstoffe noch gröfser, und es entstehen Anthracen und Chrysen. Eine Tonne Theeröl giebt 170 kg Gas vom spec. Gew. 0,44 und diese Gasmenge enthält 1250 g Rohbenzin, entsprechend 950 g Reinbenzin; der Rest besteht aus Toluol und dessen Homologen und aus Spuren von Naphtalin. Dieselbe Tonne Theeröl liefert ungefähr 50 kg Theer und 1,1 kg Ammoniakwasser, in denen 51 g Benzin, 41 g Toluol, 350 g Naphtalin, 70 g Phenol und 20 g Anthracen enthalten sind. Das *Benzin* vertheilt sich also zu 96 Proc. auf das Gas und zu 4 Proc. auf den Theer; vom Toluol gehen 89 Proc. in das Gas und 11 Proc. in den Theer, und das Naphtalin verbleibt bis auf Spuren im Theer. Das Leuchtgas ist entgegen der allgemeinen Annahme nicht mit *Benzin* gesättigt; es müfste dann viermal mehr Benzin enthalten und bei Eiskühlung Benzin abscheiden, was nicht der Fall ist. Das Leuchtgas ist aber mit Naphtalin gesättigt, obwohl es nur geringe Mengen davon enthält; denn bei starker Abkühlung scheidet dasselbe Naphtalin aus. Diese Ausscheiduug von Naphtalin führt Uebelstände in den Vorlagen und

---

[1]) JB. f. 1889, S. 155. — [2]) Compt. rend. **119**. 743—747; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1178—1185. — [3]) Mining and Scientific Press 1893; Monit. scientif. [4] **8**, 628.

in der Leitung herbei, so dafs es sich empfiehlt, alles Leuchtgas vor dem Verbrauch erst durch Abkühlen möglichst vom Naphtalin zu befreien. *Wt.*

Deutsche Continental-Gasgesellschaft in Dessau. Verfahren zum Trocknen von Leuchtgas mittelst Schwefelsäure. D. R.-P. Nr. 77 530 [1]). — Das *Leuchtgas* wird durch Schwefelsäure geleitet, deren specifisches Gewicht zwischen 1,615 und 1,691 liegt. *Sd.*

W. A. Noyes, W. M. Blinks und A. V. H. Mory. Oelgas [2]). — Es wurde das von der „Citizens Fuel and Gas Company of Terre-Haute" aus Petroleum gewonnene *Gas* untersucht. Das Gas ist zu reich für gewöhnliche Brenner und wird daher beim Verlassen des Generators mit Luft gemengt. Das Gas enthält 0,8 bis 2,3 Proc. Kohlensäure, 15,9 bis 18,1 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Propylen, Acetylen und Benzol), 0,2 bis 5,9 Proc. Sauerstoff, 0,0 bis 1,8 Proc. Kohlenoxyd, 32,3 bis 44,8 Proc. Methan, 6,1 bis 20,5 Proc. Wasserstoff und 3,5 bis 33,5 Proc. Stickstoff. Die Leuchtkraft ergab für Argandbrenner 28,4, für kleinen Welsbachbrenner 48,3 und für grofsen Welsbachbrenner 47,1 Normalkerzen bei einem stündlichen Gasverbrauch von 5 Cubikfufs. Die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Theers wechselt je nach den Betriebsbedingungen. *Sd.*

L. T. Thorne. Oxyölgas (Tatham's Procefs) zur Aufbesserung von Leuchtgas [3]). — Tatham hat ein Verfahren angegeben, nach welchem zu schwerem Oelgas (aus billigem Rohpetroleum oder Rückständen und Schieferölen) unmittelbar nach dem Austritt aus den Retorten, wo das Gas noch heifs ist, ein Zusatz von 15 bis 20 Proc. reinen Sauerstoffs (nach Brin's Verfahren erzeugt) gegeben wird. Hierdurch wird die Leuchtkraft erhöht, die Flamme wird steif, weifs und glänzend. Die Leuchtkraft eines Leuchtgases wird durch 5 Proc. *Oxyölgas* um vier Kerzen vermehrt. *Sd.*

F. Siemens in Dresden. Verfahren, um brennbares Gas (Schweelgas) aus flüssigen Brennstoffen in stetig verlaufendem Processe herzustellen. D. R.-P. Nr. 72 408 [4]). — Atmosphärische Luft wird in feiner Vertheilung und in solchen Mengen gegen die Oberfläche des Oeles geführt, dafs hier nur eine zur Vergasung und Erhaltung der Vergasungstemperatur erforderliche Verbrennung stattfindet. *Sd.*

Ostrauer Mineralöl-Raffinerie, M. Böhm u. Co. in

[1]) Patentbl. 15, 902. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 688—697. — [3]) J. f. Gasbel. 37, 625—626; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 959. — [4]) Patentbl. 15, 57.

Přivoz und Wien. Verfahren, Benzin für Beleuchtungszwecke untauglich zu machen. D. R.-P. Nr. 72959 [1]). — Um die Verwendung des Benzins als Material für Benzinmotoren nicht zu beeinträchtigen und es als Brennmaterial für Lampen untauglich zu machen, wird es mit $1\frac{1}{2}$ bis 3 Vol.-Proc. Leinölfirnifs vermischt. *Sd.*

G. Lunge. Ueber die Entschwefelung von übelriechendem Erdöl nach der Methode von Hermann Frasch [2]). — Gewisse Erdöle, wie das canadische und das Ohio-Erdöl, lassen sich nach den gewöhnlichen Reinigungsmethoden von übelriechenden, schwefelhaltigen Bestandtheilen, „skunk" genannt, nicht befreien. H. Frasch ist es nun gelungen, aus diesen Erdölen Producte zu gewinnen, welche den besten gewöhnlichen Kerosensorten gleichkommen. Das Verfahren beruht darauf, dafs man das Oel mit passenden Metalloxyden (75 Thle. Kupferoxyd, 10 Thle. Bleioxyd und 15 Thle. Eisenoxyd), oder mit einer Lösung dieser Oxyde in Erdöl selbst, in der Art destillirt, dafs während der ganzen Arbeit immer ein Ueberschufs der Metalloxyde vorhanden ist. Die Metalloxyde können durch einen Röstprocefs immer wieder regenerirt werden. *Sd.*

R. Zaloziecki. Zur Frage nach der Säurebildung in Erdölen [3]). — Es wurden die Verfahren, welche bisher zur Ueberführung von natürlichen Kohlenwasserstoffen (Erdölen) in Säuren fettartiger Natur angegeben worden sind, besprochen und die Aussichten derselben auf Erfolg untersucht. *Sd.*

R. Zaloziecki. Strittige Fragen in der Petroleumindustrie [4]). — Anläfslich einer stattgefundenen Controverse über die oxydirende Wirkung der Luft auf Erdöle bei der Raffination wird mitgetheilt, dafs diese Oxydationsvorgänge durchaus nicht unwesentlich sind und die Oxydation hauptsächlich bei der Behandlung der Oele mit Schwefelsäure stattfindet. Der oxydirende Einflufs wächst mit der Temperatur und ist sogar innerhalb enger Grenzen für die Qualität der gereinigten Waare in erster Linie entscheidend. Die Ungenauigkeit der Bestimmung des Säuregehaltes der Oele nach der Titrirmethode ist bereits durch viele Untersuchungen nachgewiesen worden. *Sd.*

P. de Boissieu. Der gegenwärtige Stand der Petroleumindustrie [5]). — Es wurde eine Uebersicht über die Verarbeitung

---

[1]) Patentbl. 15, 138. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 69—74. — [3]) Chem. Centr. 65, II, 811—812. — [4]) Chemikerzeit. 18, 2038—2039. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 11, 453—460.

des *Erdöles* in den verschiedenen Ländern und Fabriken gegeben, auf welche hier indess nur verwiesen werden kann. *Sd.*

B. Lach. Der gegenwärtige Stand der Ceresinindustrie [1]). — Es wurde die gegenwärtig übliche Aufarbeitung des Rohwachses und die Verarbeitung auf Ceresin beschrieben. *Sd.*

A. Wendtland in Berlin. Verfahren zum Bleichen von Mineralöl. D. R.-P. Nr. 75656 [2]). — Um die zum Bleichen von *Mineralöl* benutzte Knochenkohle vom verdichteten Sauerstoff zu befreien, wird die Kohle zunächst einer Behandlung mit Methyl- oder Aethylalkohol, Oelsäure, trocknenden Oelen, Aldehyden oder Ketonen unterworfen. *Sd.*

A. George in Berlin. Künstlicher Brennstoff. D. R.-P. Nr. 74194 [3]). — Hausmüll und Küchenabfälle werden scharf getrocknet, pulverisirt, sodann mit durch palmitinsaure Thonerde verdicktem Rohpetroleum und aufgelöstem Harz vermischt und zu Briketts geformt. *Sd.*

S. F. Peckham. Ueber den stickstoffhaltigen Bestandtheil im californischen Bitumen [4]). — Der Verfasser hatte schon vor mehreren Jahren in den Erdölen aus den Tunnels in Wheeler's Cañon über 1 Proc. Stickstoff nachgewiesen und als Träger desselben das Pyridin erkannt. Neuerdings fand er, dafs die von F. Salathé im Rohöl aus der Gegend von Santa Paula, Californien, aufgefundenen basischen Oele in den Rohölen an eine schwache Theersäure gebunden sind und nach der Abscheidung braune bis rothe Oele darstellen, welche offenbar eine ganze Serie von Pyridin- und Chinolinabkömmlingen enthalten. *Sd.*

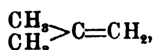
S. F. Peckham. Ueber den Ursprung des Bitumens. Ein Rückblick [5]). *Sd.*

J. Kondakoff. Ueber das Verhalten der Chloranhydride der Säuren zu den Aethylenkohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Chlorzink [6]). — *Trimethyläthylen* liefert mit Chlorzink und Acetylchlorid, indem sich dieses entweder an die Doppelbindung anlagert oder eine Methylgruppe acetylirt, worauf der entstehende Chlorwasserstoff die Doppelbindung absättigt, zwei *isomere Monochlorketone* (Siedep. 75 bis 78°), $(CH_3)_2CCl.CH(CH_3)COCH_3$ und $(CH_3.CH_2)(CH_3)CCl.CH_2CO.CH_3$. Diese spalten beim Erhitzen

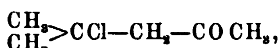
---

[1]) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1894, Heft 3 u. 4; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 960, 1071. — [2]) Patentbl. 15, 611; siehe auch S. 1012, D. R.-P. Nr. 78126. — [3]) Patentbl. 15, 318. — [4]) Sill. Am. J. 48, 250—255. — [5]) Daselbst, S. 389—395. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 26, 5—20; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1017—1018.

Salzsäure ab und geben zwei *ungesättigte Ketone* (Siedep. 143 bis 153°) vom Geruch des Mesityloxyds, denen augenscheinlich die Formeln: $(CH_3)_2C=C(CH_3)COCH_3$ und $(CH_3.CH_2)(CH_3)C=CHCOCH_3$ zukommen. Das Ketongemisch giebt ein *Dibromid*, ein *Oxim* (Siedep. 106 bis 110°, 31 mm) und das Oxim ein *Dibromid*, $C_7H_{12}NHOBr_2$, farblose Tafeln, Schmelzp. 92 bis 93°. Bei der Destillation mit verdünnten Säuren zerfallen beide Ketone unter Wasseraufnahme in Aceton und Methyläthylketon. *Isobutylen*,



liefert *Mesityloxydhydrochlorid*,



welches unter Salzsäureabspaltung Mesityloxyd erzeugt. Letzteres zerfällt theilweise unter dem Einfluſs freier Säure in Aceton. Ebenso energisch reagiren *gemischtes Amylen* und *Tetramethyläthylen*. Auch Kohlenwasserstoffe, welche nicht, wie die genannten, über ein nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom verfügen, reagiren leicht. *Symmetrisches Methyläthyläthylen*, $C_2H_5.CH=CH.CH_3$, reagirt mit Chlorzink und Acetylchlorid so, daſs einerseits durch Salzsäureanlagerung *secundäres Amylchlorid*, $C_3H_7.CHCl.CH_3$ (Siedep. 104 bis 106°), entsteht, andererseits ein *gesättigtes Chlorketon*, $CH_3.CH_2.CHCl.CH(CH_3)(COCH_3)$ (Siedep. 195 bis 200°), und daraus ein *ungesättigtes Keton*, $CH_3.CH_2.CH=C(CH_3)(COCH_3)$ (Siedep. 153 bis 159°). Trockenes *Propylen*, $CH_3.CH=CH_2$, liefert das *Chlorhydrin des Hydracetylacetons*, $CH_3.CHCl.CH_2.COCH_3$ (Siedep. 159 bis 160°), welches unter Salzsäureverlust in *Aethylidenaceton*, $CH_3.CH=CH.CO.CH_3$, übergeht. Gleichzeitig lagert sich die abgespaltene Salzsäure an unverbrauchtes Propylen an und bildet *Isopropylchlorid*, $CH_3.CHCl.CH_3$. Zu der Reaction mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink sind demnach in gleicher Weise diejenigen Aethylenkohlenwasserstoffe befähigt, welche mit Chlorzink krystallinische Doppelverbindungen geben, wie solche, denen diese Fähigkeit abgeht. Die Reaction wird in diesem Falle durch Doppelverbindungen von Chlorzink mit den Säureanhydriden vermittelt. *Btz.*

V. B. Lewes. Die Einwirkung von Hitze auf Aethylen[1]). — Es wurde das Verhalten des Aethylens bei verschiedenen Temperaturen und bei wechselnder Geschwindigkeit des Durchleitens durch

[1]) Proc. Roy. Soc. 55, 90—107.

erhitzte Röhren studirt; die erhaltenen Producte wurden untersucht und analogen Versuchsbedingungen unterworfen. Die erhaltenen Resultate liefsen folgende Schlüsse zu: Die primäre Reaction beim erhitzten Aethylen besteht in der Spaltung in Acetylen und Methan ($3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$). Das entstandene Acetylen polymerisirt sich dann bei höherer Temperatur ($3C_2H_2 = C_6H_6$) und geben die erhaltenen Producte durch weitere Polymerisirung und Umsetzungen Anlafs zur Bildung zahlreicher complicirter Körper. In dem Mafse, als die Temperatur steigt, zerlegt sich auch das Methan in Acetylen und Wasserstoff ($2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$), bis endlich die Temperatur erreicht ist, bei welcher das Acetylen direct in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. Die Endreaction ist also: $C_2H_4 = C_2 + 2H_2$. *Sd.*

Berthelot. Untersuchungen über die mit Propylen isomeren Gase und ihre Schwefelsäureverbindungen[1]). — Sowohl Trimethylen als auch Propylen werden von Schwefelsäuremonohydrat unter Bildung der *neutralen Schwefelsäureester*, $SO_4(C_3H_7)_2$, absorbirt, wenn man kleinen Mengen der Schwefelsäure einen Ueberschufs der Gase bietet und dafür sorgt, dafs die Gase vollkommen trocken sind und jede Temperaturerhöhung vermieden wird. Während jedoch der mit Trimethylen erzeugte neutrale Ester recht haltbar ist, zersetzt sich der mit Propylen erhaltene in relativ kurzer Zeit. Der aus Trimethylen gewonnene Ester ist mit Wasserdämpfen flüchtig; für sich erhitzt, zersetzt er sich unter Bildung von schwefliger Säure, flüchtigen Oelen und Kohle. Mit Kali erhitzt, wird dieser Ester langsam zu Schwefelsäure und Propylalkohol verseift. Isobutylen liefert unter gleichen Bedingungen ebenfalls einen nicht sehr beständigen neutralen Schwefelsäureester. *Sd.*

Berthelot. Untersuchungen über das Trimethylen und Propylen und über eine neue Classe von Kohlenwasserstoffen; dynamische Isomerie[2]). — Es wurde die Bildungswärme der bei der Vereinigung von *Trimethylen* und von *Propylen* mit Brom und mit Schwefelsäure entstehenden Körper bestimmt. Hierbei wurde gefunden, dafs die Bromadditionsproducte dieser Gase noch mehr Brom unter Bildung von Perbromiden aufzunehmen im Stande sind, und dafs die für Propylen gefundenen Werthe für die Bildungswärme ganz jenen für Aethylen entsprechen, während jene für Trimethylen diese Werthe bedeutend übertrafen:

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1009—1013; Bull. soc. chim. [3] **11**, 870—872. —
[2]) Compt. rend. **118**, 1115—1123; Bull. soc. chim. [3] **11**, 873—878.

| | Trimethylen | Propylen |
|---|---|---|
| Bildungswärme aus den Elementen . . | — 17,1 Cal. | — 9,4 Cal. |
| Vereinigung mit $Br_2$ (flüssig) . . . . | + 38,5 „ | + 29,1 „ |
| Vereinigung mit $SO_4H_2$ (flüssig) . . . | + 25,5 „ | + 16,7 „ |
| Vereinigung mit $H_2O$ . . . . . . . . | + 26,7 „ | + 16,5 „ |

Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den isomeren Kohlenwasserstoffen Terebenthen, Camphen und Citren, beziehungsweise bei der Bildung der Chlorwasserstoffadditionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe vor. *Sd.*

A. J. Rossolimo. Ueber Condensation von Caprylen[1]). — Fügt man tropfenweise *Caprylen* zu concentrirter Schwefelsäure und sorgt dafür, dafs die Temperatur nicht über 0° steigt, so geht das Caprylen in Lösung und es bilden sich polymere Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$ und $C_{24}H_{48}$. *Sd.*

J. A. Wanklyn. Note über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs[2]). — Im Verlaufe seiner Arbeiten hat der Verfasser die Ueberzeugung gewonnen, dafs das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes nicht, wie allgemein angenommen, 12, sondern 6 ist. Die Untersuchung einer natürlichen Mischung von Kohlenwasserstoffen durch methodische fractionirte Destillation hat folgendes Resultat ergeben:

| | Siedepunkt | Dampfdichte | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Gefunden | Berechnet | |
| *Aa* . . . . . . | 99° C. | 3,69 | 3,63 | $C_{7\,1/2}H_{15}$ |
| *Ab* . . . . . . | — | 3,91 | 3,87 | $C_8H_{16}$ |
| *B* . . . . . . . | — | 4,08 | 4,11 | $C_{8\,1/2}H_{17}$ |
| *Bb* . . . . . . | — | 4,36 | 4,35 | $C_9H_{18}$ |
| *Bc* . . . . . . | — | 4,59 | 4,59 | $C_{9\,1/2}H_{19}$ |
| *C* . . . . . . . | — | 4,84 | 4,84 | $C_{10}H_{20}$ |
| *D* . . . . . . . | — | 5,02 | 5,08 | $C_{10\,1/2}H_{21}$ |
| *Dd* . . . . . . | — | 5,20 | 5,32 | $C_{11}H_{22}$ |
| *De* . . . . . . | — | 5,51 | 5,56 | $C_{11\,1/2}H_{23}$ |
| *E* . . . . . . . | — | 5,77 | 5,80 | $C_{12}H_{24}$ |
| *F* . . . . . . . | — | 6,08 | 6,04 | $C_{12\,1/2}H_{25}$ |
| | | — | 6,28 | $C_{13}H_{26}$ |
| *G* . . . . . . . | 215° | 6,53 | 6,52 | $C_{13\,1/2}H_{27}$ |
| *Gg* . . . . . . | 224° | 6,83 | 6,77 | $C_{14}H_{28}$ |

*Sd.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 250—255; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 611. — [2]) Chem. News **69**, 27.

J. A. Wanklyn. Neue Beiträge zur Kenntnifs des Atomgewichtes des Kohlenstoffs [1]. — Der Verfasser vertheidigt und motivirt seine Ueberzeugung, dafs dem Kohlenstoff das Atomgewicht 6 zukomme und fügt in einer Note hinzu, dafs dieses Element dreiwerthig sei. *Sd.*

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper. Note über eine neue Classe von Verbindungen der inactiven Kohlenwasserstoffe [2]. — Die schon früher angegebenen Kohlenwasserstoffe aus russischem Kerosin besitzen die Eigenschaft, mit Eisessig gemischt, Temperaturerniedrigungen hervorzurufen. Wahrscheinlich tritt dabei eine chemische Reaction ein, da das Verhalten der Producte bei der fractionirten Destillation ein anderes ist, als jenes der Mischungen anderer Kohlenwasserstoffe (Benzol) mit Eisessig. *Sd.*

J. A. Wanklyn. Richtigstellung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs [3]. — Durch fractionirte Destillation von mehr als 200 Litern russischen Kerosins gelang es, 150 bis 200 ccm eines Kohlenwasserstoffes, $C_7H_{14}$ (Dampfdichte 3,43, Siedep. 85° C. bei 760 mm Druck, spec. Gew. 0,746 bei 15,5° C.), 75 ccm eines Kohlenwasserstoffs, $C_{6\,1/2}H_{13}$ (Dampfdichte 3,192, Siedep. 74° C., spec. Gew. 0,735 bei 15,5° C.) und 30 ccm eines Kohlenwasserstoffgemisches (hauptsächlich $C_6H_{12}$ enthaltend) abzuscheiden. *Sd.*

R. T. Plimpton und M. W. Travers. Metallderivate des Acetylens. I. Quecksilberacetylid [4]. — Wird in eine Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Ammoniak und Ammoniumcarbonat Acetylen eingeleitet, so fällt *Quecksilberacetylid*, $3\,C_2Hg\,.\,H_2O$, als weifses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Ammoniumacetat- und Cyankaliumlösungen lösliches Pulver aus. Bei raschem Erhitzen explodirt diese Substanz, bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich bei 110°. Salzsäure greift die Verbindung erst in der Wärme an; Chlor und Brom, direct zugeführt, bewirken Explosionen. Läfst man jedoch die Halogene in Lösungen (von Chloroform, Wasser oder Jodkalium) einwirken, so bilden sich $C_2Cl_6$, beziehungsweise $C_2Br_4$ und $C_2J_4$. *Sd.*

A. Desgrez. Beitrag zum Studium der ungesättigten Kohlenwasserstoffe [5]. — *Hydratation der Acetylene.* Die Acetylenkohlenwasserstoffe, resp. deren Carbonsäuren (welche leicht Kohlendioxyd abspalten und so die Acetylene liefern), wurden auf ihr Verhalten gegen Wasser bei höherer Temperatur und unter Druck

[1] Chem. News 70, 88—89. — [2] Daselbst, S. 211—212. — [3] Daselbst, S. 247. — [4] Chem. Soc. J. 65, 264—269. — [5] Ann. chim. phys. [7] 3, 209—246.

untersucht. Acetylendicarbonsäure lieferte so Paraldehyd, Methylacetylencarbonsäure gab Aceton, Oenanthyliden gab Heptanon; Capryliden lieferte Methylhexylketon und Phenylacetylen gab Acetophenon. Bei derselben Behandlung gaben: Methylbutylacetylen ein Gemenge von Methylpentylketon und Aethylbutylketon, Methylamylacetylen ein Gemenge von Methylamylketon und Aethylbutylketon und Tolan Desoxybenzoin. *Sd.*

F. W. Semmler. Ueber Linaloolen, $C_{10}H_{18}$ [1]). — Wird Linalool in absolutem Alkohol mit Natrium reducirt oder mit Zinkstaub auf 220 bis 230° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen destillirt und das abgehobene Destillat mit Natrium am Rückflufskühler gekocht, so entsteht ein bei 165 bis 168° überdestillirender Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, das *Linaloolen* (Volumgewicht = 0,7882 bei 20°; $n_D$ = 1,455), welcher zwei Doppelbindungen enthält und zu den olefinischen Verbindungen gehört. Erwärmt man den Kohlenwasserstoff etwa 20 Minuten lang am Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure, destillirt dann mit Wasserdampf und erhitzt das abgehobene Destillat kurze Zeit mit Natrium am Rückflufskühler, so entsteht aus ihm das *Cyklo-Linaloolen* (Volumgewicht = 0,8112 bei 17°; $n_D$ = 1,4602), welches bei 165 bis 167° siedet. *Sd.*

A. Schneegans und E. Bronnert. Ilicen, ein aus Ilex aquifolium L. dargestellter neuer Kohlenwasserstoff [2]). — Die trockene Rinde junger Frühjahrstriebe der Stechpalme wurden mit Aether extrahirt und der nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende Syrup mit alkoholischem Kali behandelt. Bei letzterer Operation geht eine Spaltung vor sich, indem reichliche Mengen noch nicht näher untersuchter Fettsäuren an Kali gebunden werden, während sich aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether ein Kohlenwasserstoff, das *Ilicen*, $C_{35}H_{60}$, gewinnen läfst. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 182 bis 183°, löst sich nicht in Wasser, jedoch in allen organischen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Alkohol in prächtigen Büscheln dünner Nadeln. Das Ilicen ist nicht unzersetzt flüchtig; mit Essigsäureanhydrid condensirt es sich schon nach kurzem Erhitzen unter Bildung von *Diacetylilicen* (Schmelzp. 219,5°); in ähnlicher Weise entsteht mit Propionsäureanhydrid ein *Dipropionylilicen* (Schmelzp. 209°), mit Benzoësäureanhydrid ein *Dibenzoylilicen* (Schmelzp. 188°). Starke Säuren scheinen das Ilicen zu verharzen; Brom liefert noch nicht näher untersuchte niedriger schmelzende Körper.

[1]) Ber. 27, 2520—2521. — [2]) Arch. Pharm. 232, 532—539.

Durch Oxydationsmittel wird Ilicen in ein Gemisch saurer und neutraler Körper verwandelt. *Sd.*

A. Schneller und W. J. Wisse in Amsterdam. Verfahren zur Gewinnung von Rufs aus Kohlenstoffverbindungen. D. R.-P. Nr. 74270 [1]). — Durch Anwendung elektrischer Ströme von sehr hoher Spannung (10000 bis 40000 Volt) gelingt es, gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe oder deren Verbindungen zu zersetzen und die Kohle in feinster Vertheilung abzuscheiden. *Sd.*

---

## Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

M. Meslans. Untersuchungen über einige organische Fluoride der Fettreihe [2]). — Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten des Verfassers über dieses Gebiet. Nach einer historischen Einleitung werden die bei den Untersuchungen angewandten Methoden beschrieben. 1. *Bestimmung der Dichte der gasförmigen Verbindungen.* Ein 100 ccm oder 200 ccm fassender Glasballon wurde mit trockener Luft gefüllt gewogen, sodann mittelst einer Quecksilberluftpumpe auf 2 bis 3 mm evacuirt und nochmals gewogen. Die Differenz giebt das Gewicht der durch Evacuiren entfernten Luft $p$. Wird nun das zu untersuchende Gas eingeleitet und zum drittenmal gewogen, so ergiebt sich das Gewicht des Gases $p'$. Die Dichte ist dann: $D = \frac{p'}{p}$. Zur Controle der Methode wurden Dichtebestimmungen an einer Reihe von bekannten Gasen ausgeführt und sehr gute Werthe gefunden. 2. *Bestimmung des Verflüssigungs- bezw. Siedepunktes.* Ein etwa 1 m langes Rohr wurde oben zugeschmolzen, zu einer kleinen Kugel erweitert und etwa 10 cm vom Ende schenkelförmig umgebogen. Das Rohr wird nun mit Quecksilber gefüllt, in eine Quecksilberwanne gebracht, der Schenkel mit der Kugel in eine Kältemischung von Aether und Methylchlorid getaucht und das zu untersuchende Gas eingeleitet. Ist eine genügende Menge Gas in der Kugel verflüssigt, so wird der Apparat 20 bis 30 cm tief in die Quecksilberwanne eingesenkt, das Kältebad erwärmt und seine Temperatur genau messend verfolgt. Der Punkt, bei welchem das Quecksilber im Rohr dasselbe Niveau erreicht, wie in der Wanne, ist der Siedepunkt der Substanz bei Atmosphärendruck. Etwas modificirt kann der Apparat auch zur Untersuchung der Verflüssigung

[1]) Patentbl. 15, 364. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 346—423.

derselben Gase bei gewöhnlicher Temperatur und unter schwachem Druck verwendet werden. 3. *Analytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.* Aus einem, wie unter 1. gefüllten Glasballon wird durch Quecksilberverdrängung das zu analysirende Gas durch ein in einem Verbrennungsofen erhitztes, etwa 1,25 m langes Kupferrohr geleitet, welches mit Kupferoxyd und Bleioxyd gefüllt und im Sauerstoffstrome ausgeglüht ist. Das Fluor wird durch das Blei gebunden, während Kohlenstoff und Wasserstoff verbrennen und in üblicher Weise bestimmt werden. Die Enden der Kupferröhre werden während der Verbrennung mit Kühlschlangen aus Blei gekühlt, gegen Schlufs aber die Kühlung am vorderen Ende des Rohres unterbrochen, um dort condensirtes Wasser überzutreiben. 4. *Bestimmung des Fluors.* Ein 500 ccm fassender Glasballon wird mit einem Stopfen versehen, welcher eine Platinröhre trägt, die mit zwei den Stopfen ebenfalls durchsetzenden Platindrähten in leitende Verbindung gebracht ist. Wird nun der Ballon mit etwas titrirter Natronlauge oder Kalkmilch gefüllt, die Luft im Ballon durch Sauerstoff ersetzt, durch das Platinrohr eine bestimmte Menge des zu analysirenden Gases eingeleitet und das Platinrohr durch einen durch die Platindrähte geleiteten Strom zum schwachen Glühen erhitzt, so verbrennt die Fluorverbindung zu $CO_2$, $H_2O$ und HFl. Diese wird besonders beim Umschütteln völlig absorbirt, ohne das Glas irgendwie anzugreifen, und kann dann entweder durch Zurücktitriren der Natronlauge oder gewichtsanalytisch durch Ermittelung des gebildeten Fluorcalciums bestimmt werden. Die dargestellten und untersuchten Verbindungen sind bereits früher beschrieben worden: *Propylfluorid und Isopropylfluorid*[1]), *Allylfluorid*[2]), *Fluorhydrine des Glycerins*[3]), *Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Alkohole*[4]), *Fluoroform*[5]), *Acetylfluoride*[6]). *Btz.*

J. Thilo. Zur Chloroformfrage[7]). — Chloroform Salamon und medicinale Pictet wurden direct und auch nach der Entfernung des Alkohols Destillationen zur genauen Ermittelung der Siedepunkte unterworfen. Die einzelnen Bestimmungen der Temperaturen wurden nach der Zeit registrirt und in Curven aufgetragen. Die Curven des Chloroforms Pictet verlaufen ziemlich

[1]) Compt. rend. **108**, 352; JB. f. 1889, S. 753. — [2]) Compt. rend. **111**, 882; JB. f. 1890, S. 867. — [3]) Compt. rend. **114**, 763; JB. f. 1892, S. 1466. — [4]) Compt. rend. **115**, 1080; JB. f. 1892, S. 1463; f. 1893, S. 225. — [5]) Compt. rend. **110**, 717; JB. f. 1890, S. 866. — [6]) Compt. rend. **114**, 1020, 1069; JB. f. 1892, S. 1678. — [7]) Pharm. Zeitg. **39**, 543—544; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 563—564.

regelmäfsig, jene des Chloroforms Salamon zeigen gewisse Unregelmäfsigkeiten. *Sd.*

Müller und Dubois in Rheinau bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff. D. R.-P. Nr. 72999 [1]). — Man erwärmt ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Chlorschwefel mit Metallen (Eisenpulver) oder Metallchloriden (Eisenchlorid): $CS_2 + 2 S_2Cl_2 = CCl_4 + 6 S$. Das Product wird unter Zusatz von Chlorschwefel der fractionirten Destillation unterworfen. *Sd.*

G. Gustavson. Ueber die Producte der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen [2]). — Es wurden aus den beim Studium der Einwirkung von Chlor auf Trimethylen erhaltenen höher siedenden Fractionen (75 bis 170°) — die niedriger siedenden waren schon früher untersucht [3]) — folgende Körper isolirt:

1. *Trimethylenchlorid*, $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ . . . Siedep. 119 bis 120°,
2. *β-Chlorpropylidenchlorid*, $CHCl_2.CH_2.CH_2Cl$ „ 146 „ 148°,
3. *Trichlorhydrin*, $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ . . . „ 155 „ 157°.

Die erste Verbindung wurde durch Ueberführung in Allylchlorid mittelst alkoholischem, sowie festem Kali, Reduction zu Trimethylen mit Zinkstaub, Alkohol und Wasser und ihr Verhalten gegen Brom identificirt; die zweite lieferte mit alkoholischem Kali Acroleïnchlorid; die dritte endlich wurde durch Erhitzen mit Wasser in Glycerin übergeführt. *Btz.*

A. Besson. Ueber die Darstellung von Perchloräthylen und die Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff auf diesen Körper [4]). — Aus Tetrachlorkohlenstoff resultirt bei Einwirkung von Metallen (z. B. Aluminiumfeile bei Gegenwart von etwas Jod) Kohlenstoffhexachlorid, $C_2Cl_6$. Dagegen gelang es, *Perchloräthylen*, $C_2Cl_4$, in sehr beträchtlichen Mengen aus Tetrachlorkohlenstoff darzustellen, wenn man einen mit diesem Stoffe beladenen Wasserstoffstrom durch ein weites, mit Bimssteinstücken gefülltes, unterhalb Rothgluth erhitztes Glasrohr leitet. Bei Rothgluth tritt weitgehende Zersetzung ein. Es spaltet sich HCl ab, und man erhält ein braunes Product, das gröfstentheils unverändertes $CCl_4$, dann aber auch $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$, $C_2H_6$ und $C_2Cl_4$ enthält. Durch Destillation trennt man $C_2Cl_4$, dessen Menge bei gut geleiteten Operationen 10 Proc. des angewendeten Tetrachlorkohlenstoffs beträgt. Ozonisirter Sauerstoff reagirt bei 30° auf Perchloräthylen unter Bildung

[1]) Patentbl. 15, 131. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 50, 380—382. — [3]) Daselbst [N. F.] 42, 495; JB. f. 1890, S. 875 u. 876. — [4]) Compt. rend. 118, 1347—1350.

von $COCl_2$ und *Perchloraldehyd*, $CCl_3 . COCl$, das von unverändertem $C_2Cl_4$ durch Fractioniren nicht getrennt, aber durch Verseifen mit Wasser in Trichloressigsäure übergeführt und dadurch identificirt werden kann. Die Nebenproducte bei der Oxydation sind nach Ansicht des Verfassers vielleicht als $C_2Cl_6$ nebst einem Oxychlorid und als *Perchloräthylenoxyd*, $(CCl_2)_2O$, anzusprechen. *Btz.*

A. Besson. Bromirte Derivate des Perchloräthylens [1]). — Beim Erwärmen von Bromaluminium und Perchloräthylen in der Atmosphäre eines indifferenten Gases wird ein Product erhalten, aus dem mittelst fractionirter Vacuumdestillation folgende Körper isolirt werden: 1. $C_2Cl_3Br$, Siedep. 145 bis 148°, Schmelzp. — 12 bis — 13°, $D_{15} = 2{,}02$. Durch Einwirkung von Brom im Sonnenlichte entsteht daraus $C_2Cl_3Br_3$. 2. $C_2Cl_2Br_2$, Siedep. 169 bis 171°, Schmelzp. + 1 bis + 2°, $D_{15} = 2{,}35$. Der Körper ist isomer mit einem bereits früher von Bourgoin beschriebenen. Durch Bromaddition im Lichte bildet sich $CCl_2Br_4$, Schmelzp. 194 bis 195°, von dem ebenfalls bereits ein Isomeres vorliegt. Bei Einwirkung von Ozon auf $C_2Cl_2Br_2$ entsteht $COCl_2$, $C_2Cl_2Br_4$ und $CClBr_2COCl$, das durch Ueberführen in $CClBr_2.COOH$ identificirt wurde, aber nicht, wie erwartet wurde, $COBr_2$. *Btz.*

C. H. von Hoessle. Ueber die Oxydation einiger ungesättigter bromirter Kohlenwasserstoffe [2]). — Das Verhalten bromirter Aethylenkohlenwasserstoffe gegenüber verdünnter alkalischer Permanganatlösung schliefst sich dem der nicht bromirten Aethylene an, indem nach folgender allgemeinen Reactionsgleichung $\alpha$-Oxyaldehyde bezw. $\alpha$-Oxyketone entstehen: $RCBr = CHR' + O + H_2O = RCO\text{–}CH(OH)R' + HBr$. So liefert z. B.: Vinylbromid ⟶ Glycolaldehyd; $\beta$-Brompropylen ⟶ Acetol; Brompseudobutylen ⟶ Dimethylketol; Bromstyrol ⟶ Phenyläthanolal. Die Oxydationsproducte wurden nicht in Substanz isolirt, sondern nur durch die entsprechenden Osazone charakterisirt. *D.*

Adrian. Darstellung reinen Bromäthyls [3]). — Das nach den Vorschriften des französischen *Codex Medicamentarius* aus Kaliumbromid, Schwefelsäure und Alkohol bereitete Bromäthyl enthält bisweilen sehr beträchtliche Mengen von Aether (bis 15 Proc.), der seine Entstehung der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol verdankt. Man kann sich von der Anwesenheit des Aethers leicht überzeugen, indem man das Präparat mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure schüttelt. Eine Temperaturerhöhung

[1]) Compt. rend. **119**, 87—90. — [2]) J. pr. Chem. [2] **49**, 403—406. — [3]) Monit. scientif. [4] **1**, II, 834.

zeigt eine Reaction zwischen Aether und Schwefelsäure an. Das käufliche Bromäthyl kann mit Hülfe dieser Reaction leicht gereinigt werden: Man schüttelt das gut gekühlte und getrocknete Bromäthyl mit einer kleinen Menge Schwefelsäure. Es bilden sich ölige Tropfen einer in Bromäthyl unlöslichen Verbindung von Schwefelsäure und Aether (wohl Aethylschwefelsäure; Ref.) auf der Oberfläche, die mit Hülfe eines Scheidetrichters getrennt werden. Das Präparat wird sorgfältig von Säure befreit und nach den Vorschriften des Codex mit 10 Proc. des Oeles von süfsen Mandeln destillirt. Das so dargestellte Präparat ist völlig rein, wie die Prüfung auf Temperaturerhöhung mittelst $H_2SO_4$ beweist. *Btz.*

P. Fromm. Darstellung von Bromoform [1]. — Aceton, Kaliumbromid und Calciumhypochlorit liefern entsprechend der Chloroformdarstellung nach Soubeiran und der Jodoformdarstellung nach Suillot und Reynaud bei der Destillation mit Wasserdampf 33 Proc. der theoretischen Ausbeute an Bromoform: $2(CH_3)_2CO + 6KBr + 3Ca(ClO)_2 = 6KCl + 2Ca(OH)_2 + (CH_3COO)_2Ca + 2CHBr_3$. Die Ausbeute wird beeinträchtigt durch die secundäre Reaction: $2CHBr_3 + 3Ca(OH)_2 = 3CaBr_2 + 4H_2O + CO$, erreicht aber beinahe den theoretischen Werth, wenn man das auf 50° erkaltete Reactionsgemisch unter Beigabe der gleichen Menge $Ca(ClO)_2$, $^3/_4$ Thl. $(CH_3)_2CO$, darauf $^1/_2$ Thl. $(CH_3)_2CO$ noch dreimal nach einander im Wasserdampfstrome destillirt. Die vereinigten Destillate werden nach längerem Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, Trocknen und Entsäuern mit Natriumcarbonat fractionirt. Die Fraction von 149 bis 150° genügte indessen noch nicht bei der Prüfung auf Reinheit nach Ph. G. III mittelst ammoniakalischem Silbernitrat. Ueberschüssiges Calciumhypochlorit bezw. Calciumhypobromit veranlafst die Entstehung von Kohlenstofftetrabromid (Schmelzp. 92°, Siedep. 189°) nach der Gleichung: $2CHBr_3 + Ca(BrO)_2 = Ca(OH)_2 + 2CBr_4$. *Btz.*

J. Norman Collie. Eine neue Darstellungsweise von Kohlenstofftetrabromid [2]. — Verfasser beobachtete, dafs bei der Behandlung eines gelben, aus Dehydracetsäure entstandenen Naphtalinderivates mit Natriumhypobromit im Ueberschusse *Kohlenstofftetrabromid* gebildet wurde. Diese Darstellungsweise ist von gröfster Allgemeinheit, liefert aber nur geringe Ausbeute. Andere Naphtalin-, Benzol- und Anthracenderivate, eine grofse Reihe

---

[1] Pharm. Zeitg. **39**, 164; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 418—419. — [2] Chem. Soc. J. **65**, 262—264.

aliphatischer Verbindungen, z. B. Alkohol, Aceton, Glycol und Kohlehydrate, ferner Oxypyridinderivate, Alkaloide und anscheinend alle ungesättigten Säuren geben sämmtlich mehr oder weniger geringe Ausbeuten an Kohlenstofftetrabromid. Die Bildung dieses Körpers erfolgt wahrscheinlich über primär entstandenes Bromoform. Auf die Entstehung von Tetrabromkohlenstoff aus Körpern der Terpenreihe mittelst Natriumhypobromit hat bereits Wallach [1]) aufmerksam gemacht. *Btz.*

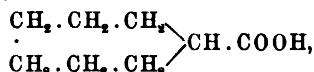
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Tetrabromkohlenstoff. D. R.-P. Nr. 76362 [2]). — Alle diejenigen organischen Verbindungen, die, in concentrirt-alkalischer Lösung mit Brom behandelt, Bromoform liefern, gehen direct in *Tetrabromkohlenstoff* über, wenn die Einwirkung des Broms in sehr verdünnter alkalischer Lösung stattfindet. So können zur Herstellung dieser Substanz aufser Aceton u. s. w. auch Lävulinsäure, Acetessigsäure, Dehydracetsäure, Mesitonsäure und Mesityloxyd herangezogen werden. *Sd.*

A. Herzfelder. Ein Beitrag zur Substitution in der aliphatischen Reihe [3]). — Die gelegentlich der Studien des Verfassers über Halogensubstitutionsproducte aliphatischer Kohlenwasserstoffe [4]) erhaltenen Körper: *Hexabromhexan*, *Heptabromheptan*, *Octobromoctan* wurden zu ihrer Identificirung, da die Brombestimmungen naturgemäfs keine genügend differenzirte Resultate geben konnten, durch Alkohol und Natrium reducirt und die entstandenen Kohlenwasserstoffe durch ihre Siedepunkte und Dampfdichten charakterisirt. Da die in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe, Hexan, Heptan, Octan demgemäfs nur so viel Bromatome aufgenommen haben, wie sie Kohlenstoffatome besitzen, darf angenommen werden, dafs der V. Meyer'schen Regel entsprechend an jedes Kohlenstoffatom nur ein Bromatom getreten ist. *Btz.*

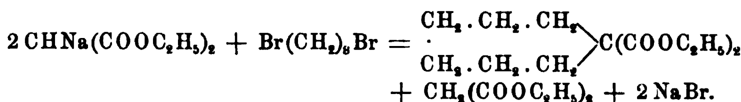
E. Haworth und W. H. Perkin jun. Hexamethylendibromid und seine Einwirkung auf Natrium und auf Natrium-Malonsäureäthylester [5]). — Die Verfasser geben eine Uebersicht über die bisherigen Synthesen von Heptamethylenverbindungen und schildern eine neue Bildungsweise mittelst Hexamethylendibromid und Natriummalonsäureester. *Chloräthoxypropan*, $Cl(CH_2)_3OC_2H_5$, Siedep. 132 bis 134°, und *Chlormethoxypropan*, $Cl(CH_2)_3OCH_3$,

[1]) Ann. Chem. 275, 147 ff.; JB. f. 1893, S. 1542. — [2]) Patentbl. 15, 721. — [3]) Ber. 27, 489—490. — [4]) Ber. 26, 2437; JB. f. 1893, S. 625. — [5]) Chem. Soc. J. 65, 591—602.

Siedep. 116 bis 118°, werden als farblose, penetrant riechende Oele aus Chlorbrompropan, $Cl(CH_2)_3Br$, und Natriumäthylat bezw. -methylat gewonnen. Ausbeute 40 bis 45 Proc. bezw. 50 bis 60 Proc. Chlormethoxypropan liefert beim Behandeln mit Kalium in petrolätherischer Lösung Dimethoxyhexan, Siedepunkt über 150°: $2ClCH_2.CH_2.CH_2OCH_3 + 2K = 2KCl + CH_3O(CH_2)_6.OCH_3$, das, mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure drei Stunden erhitzt, in *Hexamethylendibromid*, Siedep. 125 bis 140° (20 mm), ein farbloses Oel vom charakteristischen Geruch der höheren Dibromide, übergeführt wird. Leider ist die Ausbeute sehr gering. Durch zweitägiges Kochen mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung wird dieser Körper zu *Hexamethylenglycol*, $CH_2OH.(CH_2)_4CH_2OH$, Siedep. 235 bis 240°, einem sehr schwach riechenden Oel, verseift. Durch Natrium wird Hexamethylendibromid in einer Lösung von m-Xylol zu *Hexamethylen*, $C_6H_{12}$, Siedep. 77 bis 80°, reducirt. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem von Baeyer[1]) erhaltenen. Werden 3,9 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol gelöst, zu der gut gekühlten Lösung 26 g Aethylmalonat und 20 g Hexamethylendibromid gefügt und gelinde erwärmt, so resultirt ein Oel, das durch fractionirte Vacuumdestillation (40 mm) in zwei Fractionen, 130 bis 220° (12 g) und 220 bis 290° (14 g), getheilt wird. Aus der ersten Fraction wurde eine bei 248 bis 250° siedende Säure gewonnen, die als *Heptamethylencarbonsäure*,



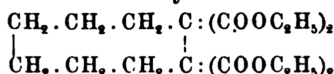
anzusehen ist und deren Entstehung aus dem nach der folgenden Gleichung gebildeten *Heptamethylendicarbonsäureäthylester* durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung bei 200° erklärt wird:



Ausbeute 2 g. Aus der zweiten Fraction wurde *Octantetracarbonsäureäthylester*, Siedep. 277 bis 280°, als dickes, fast farbloses, allerdings noch etwas bromhaltiges Oel, isolirt: $2(COOC_2H_5)_2CHNa + Br(CH_2)_6Br = 2NaBr + (COOC_2H_5)CH(CH_2)_6.CH(COOC_2H_5)_2$. Der Ester wurde verseift, durch Erhitzen der gebildeten Säure auf 200° Kohlendioxyd abgespalten und das krystallinisch er-

[1]) Ann. Chem. 278, 111.

starrende Product durch Umkrystallisiren aus Ameisensäure gereinigt. Der Körper erweist sich durch den Schmelzp. 125 bis 127° und die Analyse des Silbersalzes als *Sebacinsäure* (Octandicarbonsäure): $(COOH)_2CH(CH_2)_6CH(COOH)_2 = COOH(CH_2)_8COOH + 2CO_2$. Schliefslich wurde noch versucht, durch Einwirkung von Natriumäthylat und Jod aus dem Octantetracarbonsäureäthylester die Tetracarbonsäure des Cyklooctans bezw. deren Ester:



zu gewinnen. Indessen bildet sich bei diesen Versuchen stets Sebacinsäure. *Btz.*

K. Krassuski. Einwirkung von Brom auf Diallyl[1]). — Durch Einwirkung von Brom auf Diallyl in ätherischer oder Chloroformlösung und fractionirter Vacuumdestillation der Reactionsproducte wurden verschiedene Diallylbromide erhalten. Ein festes *Dibromid*, $C_6H_{10}Br_2$, wurde isolirt. Die erste Fraction (100 bis 149°; 19 mm) lieferte mit alkoholischem Kali Acetylen. Die von 182,5 bis 193° (19 mm) siedenden Fractionen wurden beim Stehen fest und enthielten ein Tetrabromid. Während der Destillation wurde bei 182° eine Bromwasserstoffabspaltung wahrgenommen. *Btz.*

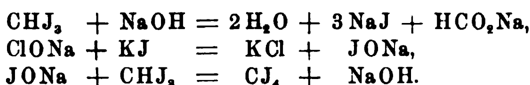
E. Schär. Ueber die Zersetzbarkeit des Jodoforms in seinen Lösungen[2]). — Jodoform wird von Wasser nur im directen Sonnenlicht unter Jodabscheidung zersetzt. Wird dem Wasser Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so wird im diffusen Tageslicht erst nach Zusatz eines Sauerstoffüberträgers (Ferrosulfat) Jod frei. Lösungen von Jodoform in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther scheiden unter dem Einflufs von Luft und Licht sehr bald Jod aus. In Terpentinöl tritt diese Erscheinung nicht auf, weil dieses ein zu hohes Jodadditionsvermögen besitzt. In ätherischer Jodoformlösung tritt die Zersetzung auch im Dunkeln ein. Wahrscheinlich kommt dem Jodoform eine specifische ozonisirende Fähigkeit zu. *Sd.*

v. Stubenrauch. Ueber die Zersetzlichkeit des Jodoforms[3]). — Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs die Wirksamkeit des Jodoforms den Geweben sowohl, wie dem Organismus gegenüber auf eine Wirkung des freiwerdenden Jods zurückzuführen ist. Die Zersetzlichkeit des Jodoforms ist abhängig von Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol und Oel oder Substanzen, in

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25, 620—626; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 622. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 32, 385—388; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 924. — [3]) Pharm. Zeitg. 39, 197—198; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 833.

denen das Jodoform suspendirt ist, und wurde so gemessen, dafs die jodoformhaltigen Massen der Wärme strömender Wasserdämpfe ausgesetzt wurden, wobei Jod und Jodwasserstoff entweicht. Das Jod wird entweder gelöst oder von der organischen Substanz gebunden. Besonders starke Zersetzung tritt bei Einwirkung von strömenden Wasserdämpfen auf ein Jodoform-Glyceringemisch ein. *Btz.*

Robineau und Rollin. Ueber Kohlenstofftetrajodid, -tetrabromid und -tetrachlorid[1]). — *Kohlenstofftetrajodid.* Bei Einwirkung von Natriumhypochlorit, Soda und Jodkalium auf Aceton entsteht je nach den Bedingungen Jodoform oder Kohlenstofftetrajodid. Das letztere ist ein secundäres Product, das aus Jodoform bei Gegenwart von viel Alkali und Hypochlorit gebildet wird:



$$CHJ_3 + NaOH = 2H_2O + 3NaJ + HCO_2Na,$$
$$ClONa + KJ = KCl + JONa,$$
$$JONa + CHJ_3 = CJ_4 + NaOH.$$

Man erhält hauptsächlich Kohlenstofftetrajodid, wenn man in einem Kolben 10 g KJ, 25 ccm Soda (36° B.), 100 ccm Wasser auf 80 bis 90° erwärmt, zu der heifsen Flüssigkeit 1 ccm einer wässerigen 50 proc. Acetonlösung fügt, umschüttelt und auf einmal 50 ccm 45 proc. Hypochloritlösung eingiefst. Die beim Erkalten sich ausscheidenden rothen Flocken von Kohlenstofftetrajodid werden aus Chloroform umkrystallisirt: granatrothe Octaëder. *Kohlenstofftetrabromid* kann in analoger Weise aus einer stark alkalischen, 70 bis 80° warmen Natriumhypochloritlösung und einer zum Entfärben der Lösung unzureichenden Menge Aceton erhalten werden. Weifse Flocken, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. *Kohlenstofftetrachlorid* kann in sehr geringer Ausbeute am besten aus 2000 Thln. Natriumhypochlorit (45 Proc.), 200 Thln. Soda (36° B.), 16 Thln. Aceton durch dreistündiges Erhitzen der Masse am Rückflufskühler dargestellt werden. Die Wirkungsweise von Soda und Hypohalogenit ist in allen Fällen dieselbe; es bildet sich das tetrasubstituirte Product. Ist dagegen Aceton im Ueberschusse vorhanden, so ist das Hauptproduct der trihalogenisirte Kohlenstoff. Zum Nachweise von Tetrachlorkohlenstoff im Chloroform des Handels wird die Unangreifbarkeit dieses Körpers durch Soda, sowie der Umstand benutzt, dafs sich Chloroform in Wasser, das mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt ist, auflöst, während eine Beimengung von Tetrachlorkohlenstoff naturgemäfs ungelöst zurück-

[1]) Monit. scientif. [4] 1, 341—342.

bleibt. 1. 1 ccm des zu prüfenden Chloroforms wird im zugeschmolzenen Rohre mit 10 ccm Soda (36° B.) und 10 ccm Wasser sieben bis acht Stunden auf 100° erhitzt. Das Vorhandensein von öligen und schweren Tropfen nach der Operation deutet auf Anwesenheit von $CCl_4$. Empfindlichkeit der Probe: 1 Proc. $CCl_4$ im Chloroform. 2. In einem Kolben werden 400 ccm wässeriger gesättigter Lösung von $CCl_4$ mit 1 ccm Chloroform durchgeschüttelt. Enthält das Chloroform $CCl_4$, so ist die Flüssigkeit nach dem Schütteln trübe. Empfindlichkeit: 0,1 Proc. $CCl_4$ im Chloroform. *Btz.*

## Nitroso- und Nitroderivate.

Johannes Thiele. Ueber Tetramethyläthylennitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2-3-dimethylbutan)[1]. — Nach der Vorschrift von Friedel wird aus Aceton durch Reduction mit Natrium *Pinakon* dargestellt. Das durch Fractioniren und Waschen mit Petroläther gereinigte Pinakon wird durch Uebergiefsen mit Bromwasserstoffsäure in das *Tetramethyläthylenbromid* umgewandelt und aus diesem mittelst Zinkstaub und Eisessig Brom abgespalten. Das resultirende, bei 73° siedende *Tetramethyläthylen* wird in starker alkoholischer Salzsäure gelöst und in die Lösung langsam und unter guter Kühlung concentrirte Natriumnitritlösung eingetropft. Das ausgefällte *Tetramethyläthylennitrosochlorid* (Schmelzp. 121°) besitzt die Farbe des Kupfervitriols, campherartigen und zugleich etwas stechenden Geruch und zeichnet sich durch seine grofse Flüchtigkeit aus. Löslich in allen Lösungsmitteln aufser Wasser. Durch alkoholisches Kali oder Ammoniak wird der Kohlenwasserstoff regenerirt. Die Liebermann'sche Reaction giebt der Körper nicht. Aus Jodkalium wird Jod, mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung Chlorsilber gefällt. *Btz.*

W. A. Tilden und M. O. Forster. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbindungen[2]. — Die Nitrosochloride des Propylens, Butylens und Amylens sind als Isonitrosoverbindungen erkannt worden, da sie bei der Hydrolyse Hydroxylamin liefern. Wird Amylennitrosochlorid mit Piperidin in alkoholischer Lösung erhitzt, so entsteht *Nitrolpiperidin*, $C_{10}H_{20}N_2O$, welches in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 96 bis 97° krystallisirt. Hexylen (Methylpropyläthylen) und Caprylen (Methylpentyläthylen) geben nur sehr unbeständige Nitrosochloride. *Stilbennitrosochlorid*

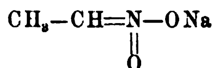
[1]) Ber. 27, 454—456. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 324—335.

schmilzt bei 138 bis 139° und liefert beim Kochen mit Salzsäure kein Hydroxylamin. Phenanthren wird durch Nitrosylchlorid in *Dichlorphenanthrenchinon* übergeführt. Acenaphtylen, ω-Nitrocinnamol, Crotonsäure und Isocrotonsäure gaben keine Verbindungen mit Nitrosylchlorid. Oelsäure und Elaïdinsäure gaben dasselbe Nitrosochlorid vom Schmelzp. 99 bis 100°. Zimmtsäure, Eugenol, Safrol und Aethyleugenol lieferten ebenfalls kein Nitrosochlorid. Dagegen wurden *Nitrosochloride* mit *Anethol* (Schmelzp. 127°) und *Isosafrol* (Schmelzp. 150°) erhalten. Fumarsäure und Maleïnsäure verbinden sich nicht mit Nitrosylchlorid. *Sd.*

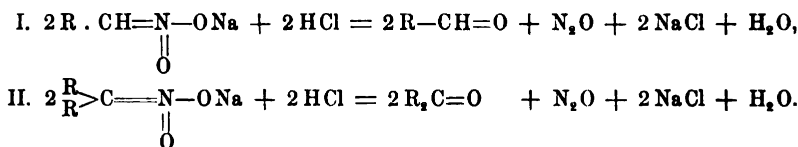
J. U. Nef. Ueber die Constitution der Salze der Nitroparaffine[1]). — Im Gegensatze zu V. Meyer, welcher den Säurecharakter der Nitroparaffine dadurch erklärte, dafs die Nitrogruppe einen acidificirenden Einflufs auf die an demselben Kohlenstoffatom stehenden Wasserstoffatome ausübt, nimmt der Verfasser an, dafs in den Salzen der Nitroparaffine das Metall nicht direct an Kohlenstoff gebunden sei, wie es die V. Meyer'schen Formeln $R.CHNa.NO_2$ bezw. $R_2CNaNO_2$ ausdrücken, sondern vielmehr an das Sauerstoffatom. Die Bildung von Natriumnitroäthan aus Natriumhydroxyd oder Natriumalkoholat und Nitroäthan, $CH_3.CH_2NO_2$, erfolgt nach Nef so, dafs sich zunächst Anlagerungsverbindungen:



bilden, welche unter Wasser bezw. Alkoholverlust in

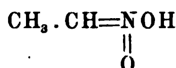


übergehen. Diese Ansicht stützt der Verfasser durch folgende Thatsachen: I. *Die Nitroparaffine werden unter keiner Bedingung aus den Salzen der Nitroparaffine glatt regenerirt.* Vielmehr tritt bei Zusatz von kalten verdünnten Säuren eine Spaltung in Stickoxydul und Aldehyd bezw. Keton ein nach den Gleichungen:

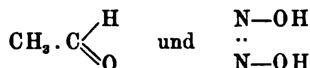


1) Ann. Chem. 280, 263—291.

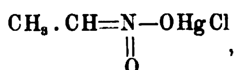
Der Mechanismus der Reaction sei der, dafs z. B. aus Natriumnitroäthan in erster Linie



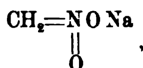
gebildet wird, welches als starkes Oxydationsmittel eine intramolekulare Oxydation zu



bewirke, worauf aus dem letzten Product Stickoxydul unter Wasserabspaltung frei werde. Eine wässerige *Natriumnitroäthanlösung* (1:10) ergab beispielsweise mit kalter verdünnter Schwefelsäure (1:5) bei Anwendung von 15 bis 20 ccm Säure auf je 1 g Salz unter Grünfärbung und bedeutender Erwärmung Spaltung in Acetaldehyd und Stickoxydul, aber keine Spur von Nitroäthan. Als Nebenproducte traten salpetrige Säure, Essigsäure und Hydroxylaminsulfat auf. Durch sehr vorsichtiges Ansäuern von Natriumnitroäthan in Kalilauge wurde etwas Nitroäthan regenerirt. *Nitroäthanquecksilberchlorid*,

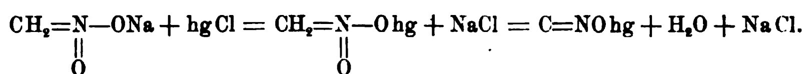


erleidet durch Salzsäure entsprechende Spaltung in Acetaldehyd, Stickoxydul, salpetrige Säure und Hydroxylaminchlorhydrat. *Natriumnitromethan* ist nur in seiner Alkoholadditionsverbindung beständig, $CH_2NaNO_2C_2H_6O$; das reine Product,

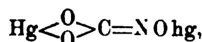


wie es durch Behandeln von Nitromethan in ätherischer Lösung mit Natrium erhalten wird, zersetzt sich mit wenig Wasser spontan, bisweilen unter Explosion. Mit verdünnter Säure entsteht etwas Stickoxydul und Formaldehyd, hauptsächlich salpetrige Säure, Kohlensäure und Hydroxylamin. Aus einer eisgekühlten Lösung konnte etwas Nitromethan regenerirt werden. *Secundäres Nitropropannatrium* konnte ziemlich glatt mittelst verdünnter Salzsäure in Aceton und Stickoxydul gespalten werden. II. *Synthese von Knallquecksilber aus Natriumnitromethan.* Setzt man rasch eine wässerige Lösung von Natriumnitromethan (10 g) zu einer kalten Sublimatlösung (16 g), läfst 15 Minuten stehen, erhitzt die etwa 300 bis 500 ccm betragende Lösung zum Sieden und filtrirt von einem gelben Niederschlage ab, so scheidet sich beim Ab-

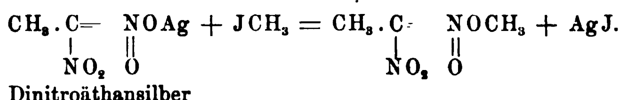
kühlen ein weifser krystallinischer Niederschlag von *Knallquecksilber* ab, das durch Auflösen mit verdünntem Cyankalium und Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure von Quecksilberspuren befreit werden kann. Ausbeute: 1 bis 1,6 g aus 10 g Natriumnitromethan:



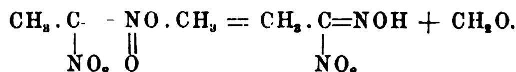
Unter etwas veränderten Bedingungen erhält man einen gelben, weniger explosiven Körper, der bereits von V. Meyer und Rilliet dargestellt wurde und als basisches *Quecksilberkohlendioxydoxim*,



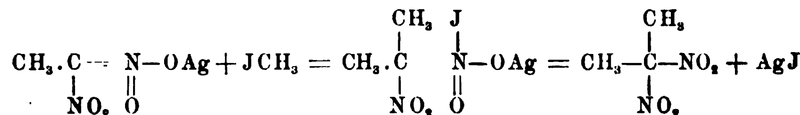
angesprochen werden kann. Der Knallquecksilbersynthese analog verläuft die Spaltung des Nitromethannatriums in intermediäres C=NONa, das durch überschüssiges Nitromethannatrium zu O=C=NONa oxydirt wird, während das Nitromethannatrium selbst sich zu $CH_2$=NONa reducirt. Beide Körper zerfallen leicht in Kohlendioxyd, Hydroxylamin, salpetrige Säure und andere Producte. III. *Einwirkung von Alkyljodiden auf Dinitroäthansilber.* Beim Eintragen von Dinitroäthansilber in Jodmethyl oder Jodäthyl (Arbeitsvorschrift ausführlich im Original) bilden sich folgende Producte:



Der entstandene Aether zerfällt entsprechend den Nitromethansalzen durch intramolekulare Oxydation in *Aethylnitrolsäure* und *Aldehyd*:



Die freie Aethylnitrolsäure macht aus überschüssigem Dinitroäthansilber *Dinitroäthan* frei, geht selbst in das Silbersalz über und setzt sich mit Alkyljodid zu *Aethylnitrolsäureestern* um. Aufser den genannten Producten wurde noch *β-Dinitropropan* nachgewiesen, das seine Entstehung vermuthlich der Umsetzung:



verdankt. IV. *Die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitroparaffinsalze* verläuft theilweise sehr heftig und hat bisher keine faſsbaren Resultate geliefert. Versuche über die Condensation von Chlorkohlensäureäther mit Nitromethannatrium werden in Aussicht gestellt. Abschlieſsend wird ausgeführt, daſs nunmehr die Annahme von organischen Substanzen saurer Natur, welche in ihren Salzen das Metall direct an Kohlenstoff gebunden enthalten, widerlegt sei und die einzigen Fälle, in denen derartige Bindungen vorlägen, die Derivate nicht saurer Substanzen, wie Metallalkyle, Metallcarbide und die Metallderivate wahrer Acetylenkörper seien. Zum Schlusse werden Speculationen angestellt über den Mechanismus der Spaltung von freiem Nitroäthan durch concentrirte Salzsäure in Essigsäure und Hydroxylamin. *Btz.*

Berthelot und Matignon. Ueber Nitromethan und seine Homologen [1]). — Die Bildungswärme der Ester der Salpetersäure aus ihren Componenten ist erheblich geringer (für Aethylnitrat ca. 6 cal.), als die Bildungswärme der Nitrokörper (für Nitrobenzol etwa 36 cal.). Demgemäſs können die Ester der Salpetersäure durch verdünntes Kali zerlegt werden, wodurch dem System + 13,7 cal. zugeführt werden, nicht aber die Nitrokörper. Daſs auch die Nitrokörper der Fettreihe sich durch eine, dem Nitrobenzol nahestehende, hohe Bildungswärme auszeichnen, wird durch die Ermittelung der thermochemischen Daten gezeigt. *Nitromethan*, $CH_3NO_2$:

| | Cal. |
|---|---|
| Verbrennungswärme: $CH_3NO_2 + {}^3/_2 O = CO_2 + {}^3/_2 H_2O$ flüssig + N (bei const. Druck) | + 169,8 |
| Molekularwärme (zwischen 23 und 80°) | 28,75 |
| Molekulare Verdampfungswärme | + 7,0 |
| Daraus berechnet ergiebt sich die Bildungswärme aus den Elementen: | |
| C (Diamant) + $H_3$ + N + $O_2$ = $CH_3NO_2$ (flüssig) | + 28,8 |
| C (Diamant) + $H_3$ + N + $O_2$ = $CH_3NO_2$ (gasf.) | + 21,8 |
| Bildungswärme aus Kohlenwasserstoff und Salpetersäure: | |
| $CH_4$ (gasf.) + $HNO_3$ (flüssig) = $CH_3NO_2$ (flüssig) + $H_2O$ (flüssig) | + 36,7 |
| $CH_4$ (gasf.) + $HNO_3$ (flüssig) = $CH_3NO_2$ (gasf.) + $H_2O$ (flüssig) | + 29,7 |

Die letzte Zahl ist direct mit der Wärmemenge vergleichbar, die bei der Bildung von flüssigem Nitrobenzol aus flüssigem Benzol (Ausgangsmaterial und Endproduct in gleichem Aggregatzustande) entsteht. Für das isomere *Methylnitrit* wird die Bildungswärme aus den Elementen = 21,8 cal., also der des Nitromethans gleich berechnet. Für *Nitromethan* liegen ferner noch folgende Daten vor:

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 867—870.

| | | Cal. |
|---|---|---|
| Lösungswärme (2,824 g in Gegenwart von 500 g Wasser von 20,5°) pro Molekül | — | 0,60 |
| Neutralisationswärme: $CH_3NO_2$ (gelöst) + KOH | + | 7,01 |
| „ $CH_3NO_2$ (in 130 Gewthln. Wasser gelöst) + BaO (verd.) | + | 8,9 |

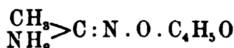
*Nitroäthan*, $C_2H_5NO_2$. Siedep. 112 bis 113°:

| | | |
|---|---|---|
| Verbrennungswärme: $C_2H_5NO_2 + {}^9/_2 O = 2CO_2 + {}^5/_2 H_2O + N$ (bei const. Druck) | + | 322,3 |
| Molekularwärme (zwischen 35 und 23°) | | 33,8 |
| Mittlere Verdampfungswärme | | 6,90 |
| Bildungswärme aus den Elementen: | | |
| $C_2$ (Diamant) + $H_5$ + N + $O_2$ = $C_2H_5NO_2$ (flüssig) | + | 38,8 |
| $C_2$ (Diamant) + $H_5$ + N + $O_2$ = $C_2H_5NO_2$ (gasf.) | + | 31,8 |
| Bildungswärme aus Kohlenstoff und Salpetersäure: | | |
| $C_2H_6$ (gasf.) + $HNO_3$ (flüssig) = $C_2H_5NO_2$ (gasf.) + $H_2O$ (flüssig) | + | 36,0 |
| Neutralisationswärme beim Lösen in KOH (verd.) | + | 10,1 |

*Btz.*

N. Zelinsky. Notiz über Natrium- und Kaliumnitromethan [1]). — Es wird vor den explosiven Eigenschaften des *Natrium-* und besonders des *Kaliumnitromethans* gewarnt. *Btz.*

V. Meyer. Notizen über Aethylnitrolsäure und Nitromethan [2]). — Zur Charakterisirung der Aethylnitrolsäure wird die Benzoylirung der Säure nach der zur Zeit ihrer Entdeckung noch unbekannten, Schotten-Baumann'schen Methode empfohlen. *Benzoyläthylnitrolsäure*,



$$\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}{>}C:N.O.C_7H_5O$$

(Schmelzp. 137°), bildet aus Toluol umkrystallisirt weifse Blättchen, die sich unzersetzt aufbewahren lassen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Körper entsprechend dem Verhalten der freien Nitrolsäure in Essigsäure, Stickoxydul und Benzoësäure. Reines *Natriumnitromethan* von der Zusammensetzung $CH_2NaNO_2$ erhält man durch Fällen einer Mischung von Nitromethan und Aether mittelst einer Auflösung von Natrium in Alkohol, während bei Anwendung von alkoholischem Natron das Product stets krystallwasser- oder krystallalkoholhaltig ist. Das reine Salz ist viel explosiver, als die unreine Verbindung. *Btz.*

G. W. Macdonald und Orme Masson. Ein Einwirkungsproduct von Stickoxyd auf Natriumäthylat [3]). — W. Traube er-

[1]) Ber. 27, 3406—3407. — [2]) Daselbst, S. 1600—1602. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 944—949.

hielt durch Einwirkung von Stickoxyd auf Aceton bei Gegenwart von alkoholischem Natron neben Natriumacetat einen Körper, den er als *Methylendiisonitramin*, $CH_2(N_2O_2H)_2$, ansah, in Gestalt seines Natriumsalzes. Dasselbe Salz wurde von den Verfassern unabhängig von Traube bei Einwirkung von Stickoxyd auf alkoholisches Natriumäthylat unter Abschlufs von Luft dargestellt. Die Einwirkung ist erst nach längerer Zeit, etwa 14 Tagen, beendet. Das Reactionsproduct stellt sich als krystallinischer, beim Erhitzen explodirender, durch Verunreinigungen mehr oder weniger gelb gefärbter Niederschlag dar. Seine Lösung zersetzt sich mit Säuren, reducirt Permanganat, Jodlösung, Goldchlorid, schwieriger Platinchlorid, nicht Fehling'sche Lösung und giebt die Liebermann'sche Reaction. Am charakteristischsten ist das himmelblaue *Kupfersalz*, $CH_2N_4O_4Cu$, völlig unlöslich in Wasser. Aufserdem wurde das *Cadmium-*, das *Silber-* und das *Baryumsalz* dargestellt. Die *freie Säure* konnte nur in Lösung durch Zerlegen des in Wasser suspendirten Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten werden. Die Lösung ist unbeständig und zersetzt sich besonders beim Erhitzen schnell unter Gasentwickelung. Die Verfasser erklären sich für die Constitutionsformel: $CH_2[N(NO)OH]_2$ und nennen den Körper: *Methylendihydroxynitrosamin*. *Btz.*

A. Konowaloff. Ueber die nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe [1]). — Die Nitrirung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch verdünnte Salpetersäure gelingt bedeutend leichter, als die der gesättigten [2]). So liefert *Menthen* bei 12stündigem Erwärmen mit Salpetersäure (*D*. 1,075) im geschlossenen Rohre neben anderen Substanzen einen Nitrokörper, dessen Kupferverbindung die Formel $(C_{10}H_{16}NO_2)_2Cu$ besitzt. Die Reduction dieses Nitrokörpers lieferte ein Gemenge von Basen, deren eine ein Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{17}NH_2 . HCl)_2PtCl_4$, ergab. Ebenso lieferte *Octylen* einen *Nitrokörper*, $C_8H_{15}NO_2$, der jedoch bei der Reduction Ammoniak abspaltete. Trimethyläthylen, Deka- und Nonanaphten sowie ein Terpen lieferten nur sehr wenig Nitroproducte. *Sd.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [7] 26, 380—384; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 275. — [2]) Vgl. JB. f. 1893, S. 638 ff.

## Alkohole.

W. Louguinine. Untersuchung über die latente Verdampfungswärme der gesättigten Alkohole der Fettreihe[1]). — Die untersuchten Substanzen wurden mit besonderer Sorgfalt gereinigt, hauptsächlich von jeder Spur Wasser befreit und während des Versuches vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Zur Berechnung wurden die von Reis bestimmten specifischen Wärmen[2]) benutzt. *Aethylalkohol.* Das Mittel von 11 Versuchen betrug 207,42 cal. Die Zahlen sind etwas kleiner, als die von anderen Autoren gefundenen, was Verfasser auf die grofsen, bei den Versuchen eingehaltenen Vorsichtsmafsregeln zurückführt. *n-Propylalkohol.* Das Mittel von fünf Versuchen betrug 164,07 cal. *Isopropylalkohol.* Da dessen specifische Wärme von Reis nicht bestimmt worden war, und da im Allgemeinen die specifischen Wärmen von Isomeren nicht viel von einander differiren, wurde vom Verfasser dieselbe Zahl, wie für den n-Propylalkohol, angenommen. Das Mittel von vier Versuchen betrug 159,72 cal. *n-Butylalkohol.* Das Mittel von vier Versuchen betrug 138,18 cal. *Isobutylalkohol.* Das Mittel von vier Versuchen betrug 136,16 cal. *Gährungsamylalkohol.* Das Mittel von vier Versuchen betrug 118,15 cal. *Amylenhydrat* (Dimethyläthylcarbinol). Das Mittel von drei Versuchen betrug 110,37 cal. Die sämmtlichen Bestimmungen wurden unter einem Druck von 745 bis 755 mm ausgeführt und sind in Folge dessen vergleichbar. Als einzige, den Versuchen anhaftende Ungenauigkeit könnte die Verwendung der den normalen Alkoholen zukommenden specifischen Wärmen für die entsprechenden Isomeren angesehen werden. *Kb.*

E. Sorel. Ueber die Rectification des Alkohols[3]). — Fortsetzung der früheren Untersuchung[4]) über das Princip der Rectification des Alkohols. *Kb.*

E. de Cuyper in Mons, Belgien. Verfahren zur Reinigung von alkoholischen Flüssigkeiten. D. R.-P. Nr. 77544[5]). — Die alkoholischen Flüssigkeiten werden mit Torf gemischt und dann der Destillation unterworfen. *Sd.*

Fernand Gaud. Untersuchung über die Oxydation des Alkohols durch Fehling'sche Lösung[6]). — Die Alkohole wirken unter gewöhnlichen Bedingungen auf Fehling'sche Lösung nicht

[1]) Compt. rend. **119**, 601—604. — [2]) Wiedem. Ann. **13**, 447. — [3]) Compt. rend. **118**, 1213—1215. — [4]) Daselbst **108**, 1128, 1204, 1317; JB. f. 1889, S. 2779. — [5]) Patentbl. **15**, 915. — [6]) Compt. rend. **119**, 862—863.

ein, dieselben reduciren letztere erst bei einer Temperatur über 100° und im geschlossenen Rohr. Die Versuche wurden zunächst mit einem Ueberschufs an Alkohol, hierauf mit überschüssiger Fehling'scher Lösung angestellt, d. h. im I. Falle wurden gleiche Volumina Alkohol und Fehling'sche Lösung eine Stunde auf 120°, im II. Falle 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Fehling'sche Lösung sechs Stunden auf 240° erhitzt. *Aethylalkohol.* I. Die Mischung war entfärbt unter Abscheidung von krystallinischem Kupferoxydul und enthielt Aldehyd und Essigsäure, in Form von Kaliumacetat, neben unverändertem Alkohol. II. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde nur Kaliumacetat und eine kleine Menge Kupferacetat vorgefunden. Nach 100 stündigem Erhitzen hatte sich Kupferoxydul, Kohlensäure und Essigsäure gebildet. *Methylalkohol.* Nach I. wurde Formaldehyd und Kaliumformiat, nach II. Kohlensäure und Ameisensäure erhalten. *Propylalkohol* liefert nach I. Propionaldehyd und Kaliumpropionat, nach II. nur Kaliumpropionat und bei längerem Erhitzen geringe Mengen von Milchsäure, und zwar in beiden isomeren Formen. Das bei diesen Versuchen erhaltene Kupferoxydul war stets in violettrothen Würfeln oder Octaëdern krystallisirt, das metallische Kupfer in mikroskopisch kleinen Prismen. *Kb.*

De Forcrand. Ueber das Aethylat des Calciums [1]). — Das Calciumcarbid soll beim Erhitzen mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180° während mehrerer Stunden Calciumäthylat liefern. Die Untersuchungen des Verfassers haben indessen ergeben, dafs sich hierbei kein Aethylat, sondern ein Additionsproduct vom Typus $n\,CaO + n'\,C_2H_6O$ bildet. Die beiden Producte, $3\,CaO.4\,C_2H_6O$ und $CaO.C_2H_6O$, konnten analysirt werden. Demnach würde die Reaction durch die Gleichung $C_2Ca + 2\,C_2H_6O = CaO.C_2H_6O + C_4H_6$ auszudrücken sein. Die Verbindung $CaO.C_2H_6O$ fixirt dann noch mehr oder weniger Alkohol. Der Kohlenwasserstoff $C_4H_6$ oder besser $n.C_4H_6$ ist ein Gemenge von Acetylen, Methan und einem Olefin. *Kb.*

M. W. Beijerinck. Ueber Butylalkoholgährung und das Butylferment [2]). — Es sind verschiedene Fermente und deren Vorkommen angegeben, welche entweder n-Butylalkohol oder Buttersäure oder beide produciren. *Kb.*

A. Brochet. Einwirkung des Chlors auf Isobutylalkohol [3]). —

---

[1]) Compt. rend. 119, 1266—1268. — [2]) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 15, 171—175; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 963. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 685—691; Compt. rend. 118, 1280—1282.

Leitet man Chlor in durch kaltes Wasser gekühlten Isobutylalkohol, so wird es rasch absorbirt und die Flüssigkeit trennt sich nach einiger Zeit in zwei Theile. Der obere, mit Salzsäure gesättigte Theil enthält wenig *α-Chlorisobutylaldehyd* neben unverändertem Alkohol und Wasser, der untere eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die zwischen 190 bis 195° siedet und unsymmetrischer *Dichlorisobutyläther*, $(CH_3)_2.CCl.CHCl.O.CH_2.CH.(CH_3)_2$, ist. Die Entstehung dieses Körpers führt der Verfasser auf eine Reaction zurück, die Wurtz und Frappolii bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine Mischung von Alkohol und Aldehyd beobachteten und die durch folgende Gleichung ausgedrückt wird: $(CH_3)_2CCl.CHO + OHCH_2.CH(CH_3)_2 + HCl = (CH_3)_2.CCl.CHCl.O.CH_2.CH.(CH_3)_2$. Der Aether ist eine lichtbrechende, frisch destillirt angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 192,5° unter 760 mm Druck. $D^{15}/_4 = 1{,}031$. Brechungsindex $n_{19} = 1{,}437$. Feuchtigkeit zersetzt ihn unter Abgabe von Salzsäure. Wasser wirkt bei 90 bis 100° sehr energisch ein unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von *α-Chlorisobutylaldehyd* und *Diisobutylmonochlorisobutyral*, $(CH_3)_2.CCl.CH.(OC_4H_9)_2$. Die gleiche Zersetzung veranlassen Alkalien, Kalk, Baryt. Festes Alkali zersetzt den Aether in Isobutylalkohol und Oxyisobuttersäure. Schmelzp. 79°. Die Mischung des Aethers mit Isobutylalkohol entwickelt beim Erhitzen Salzsäure und es entsteht wieder Diisobutylchlorisobutyral. Natriumisobutylat ruft die gleiche Zersetzung schon in der Kälte hervor. Andere Alkohole bilden gemischte Isobutyrale. $(CH_3)_2CCl.CHCl.O.C_4H_9 + C_4H_9OH = HCl + (CH_3)_2CCl.CH(OC_4H_9)_2$. Das *Diisobutylmonochlorisobutyral* ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 218° unter 760 mm Druck. $D^{15}/_4 = 0{,}935$. Brechungsindex $n_{17} = 1{,}426$. Seine Constitution wurde durch die Reactionen mit Acetanhydrid und Urethan ermittelt. Acetanhydrid und das Butyralderivat lassen sich in der Kälte mischen, ohne auf einander einzuwirken, selbst bei der Siedetemperatur. Erhitzt man jedoch die Mischung im geschlossenen Rohr auf 200°, so bildet sich *α-Chlorisobutylaldehyd* und *Isobutylessigester*, die leichter mit Hülfe von Natriumbisulfit als durch Fractioniren getrennt werden können. $(CH_3)_2CCl.CH(OC_4H_9)_2 + (CH_3CO)_2O = (CH_3)_2CCl.CHO + 2CH_3COOC_4H_9$. Aethylcarbamat löst sich in dem Butyralderivat in der Wärme in jedem Verhältniſs auf und krystallisirt nach dem Erkalten unverändert aus. Wenn man indessen die Lösung mit Salzsäure sättigt, so krystallisirt nichts aus, sondern es fällt auf Zusatz von Wasser ein dickes Oel aus, das nach

einiger Zeit krystallinisch wird und nun aus Alkohol, Aether oder Benzol umkrystallisirt werden kann, wobei man prächtige Krystalle von Chlorisobutylidenurethan, Schmelzp. 122°, erhält. $(CH_3)_2CCl.CH(OC_4H_9)_2 + 2NH_2.CO.OC_2H_5 = (CH_3)_2CCl.CH(NHCO.OC_2H_5)_2 + 2C_4H_9OH$. Verfasser hat nun den Dichlorisobutyläther synthetisch dargestellt durch Sättigung einer Mischung von Isobutylalkohol und α-Chlorisobutylaldehyd mit Salzsäuregas. Das Product destillirte zwischen 190 und 195° und lieferte bei Behandlung mit siedendem Wasser die Hälfte des angewendeten Aldehyds, sowie aufserdem das bei 215 bis 220° siedende Diisobutylmonochlorisobutyral. *Kb.*

A. Brochet. Einwirkung des Chlors auf die secundären Alkohole [1]. — Der Verlauf der Reaction ist derselbe wie bei den primären Alkoholen. Das Halogen wirkt auf die Gruppe CHOH oxydirend und auf die benachbarten Gruppen substituirend ein unter Bildung von chlorirten Ketonen. *Isopropylalkohol* absorbirt trockenes Chlor, wobei sich die Flüssigkeit erhitzt. Aus diesem Grunde mufs gekühlt werden. Bei der Fractionirung des Reactionsproductes erhält man neben unverändertem Alkohol eine bei 180 bis 185° destillirende Flüssigkeit, aber weder Aceton noch Isopropylchlorid. Dieser bei 180 bis 185° siedenden Flüssigkeit kommt nach der Analyse die Formel eines Tetrachloracetons, $C_3Cl_4H_2O$, zu. Um nun festzustellen, welches der beiden möglichen Isomeren vorliegt, wurde die Verbindung mit Kaliumhydroxyd behandelt. Hierbei entsteht nur Chloroform und kein Methylenchlorid, woraus folgt, dafs das Keton unsymmetrisch, $CH_2Cl.CO.CCl_3$, constituirt sein mufs. Andererseits konnte aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether nach dem Ansäuern eine nicht krystallisirbare Substanz vom Siedep. 191 bis 193° extrahirt werden, welche nach der Analyse und ihren Eigenschaften zwar Dichloressigsäure zu sein schien, aber thatsächlich eine Mischung von Mono- oder Trichloressigsäure war, weil beim Erhitzen mit Alkali Chloroform erhalten wurde. Das unsymmetrische Tetrachloraceton wird demnach von Alkali auf zweierlei Weise zersetzt: $CH_2Cl.CO.CCl_3 + KHO = CH_2Cl.COOK + CHCl_3$ und $CH_2Cl.CO.CCl_3 + KHO = CH_3Cl + CCl_3COOK$. Die physikalischen Eigenschaften des Ketons weichen von den bisher bekannten etwas ab. Siedep. 183°; $D^{15}/_4 = 1,624$ (statt 1,48); $n_\alpha = 1,497$ bei 18°. *Octylalkohol* (Methylhexylcarbinol) absorbirt energisch Chlor, aber die Reaction läfst bald nach, so dafs schliefslich noch

[1]) Compt. rend. **119**, 1270—1272.

auf dem Wasserbade erhitzt werden mufs. Bei der Rectification unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Product. Im Vacuum dagegen destillirt bei 171 bis 177° unter 55 mm Druck eine Flüssigkeit, die nach der Analyse ein *Pentachlorketon*, $C_8H_{11}Cl_5O$, ist. Die Bildung von Chloroform bei der Einwirkung von Alkali weist auf das Vorhandensein der Gruppe $CCl_3$ hin, weshalb für diese Verbindung die Formel $C_5H_{11}.CCl_2.CO.CCl_3$ angenommen wird. Das Keton, $C_8C_{11}Cl_5O$, bildet eine farblose, ölige, bei —21° nicht krystallisirbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und unangenehmem Geruch. Siedep. 174° bei 15 mm Druck. $D^{15}/_4 = 1{,}401$; $n_\alpha = 1{,}506$ bei 21°. *Kb.*

P. Walden. Ueber die optische Drehung einiger Derivate des Amylalkohols [1]. — Zur Prüfung der Guye'schen Hypothese hat Verfasser die rechtsdrehenden Derivate des l-Amylalkohols verwendet. Die untersuchten Verbindungen sowie die erhaltenen Resultate sind aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen, worin $m$ = Molekulargewicht, $m_1$ = Gewicht des veränderlichen gröfsten Radicals, $R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{m}{\alpha}$ = Molekularrefraction, $[\alpha]_D$ = specifische Drehung, $[m]_D$ = Molekularrotation ist.

| Nr. | | $m$ | $m_1$ | $R$ | $[\alpha]_D$ | $[m]_D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Amylessigsäure . . . . . . . . | 130 | 73 | 36,27 | + 8,53° | + 11,08° |
| 2 | Essigsäureamylester . . . . . | 130 | 73 | 36,24 | + 2,50 | + 3,25 |
| 3 a | Amylbromid . . . . . . . . . | 151 | 94 | 32,99 | + 3,50 | + 5,29 |
| 3 | Amylpiperidin . . . . . . . . | 155 | 98 | 49,34 | + 7,94 | + 12,31 |
| 4 | Amylessigsäureäthylester . . . | 158 | 101 | 45,15 | + 6,56 | + 10,37 |
| 5 | n-Buttersäureamylester . . . . | 158 | 101 | 45,56 | + 2,97 | + 4,69 |
| 6 | Isobuttersäureamylester . . . . | 158 | 101 | 45,20 | + 2,83 | + 4,47 |
| 7 | Chloressigsäureamylester . . . | 164,5 | 107,5 | 41,04 | + 3,16 | + 5,20 |
| 8 | Amylmalonsäure . . . . . . . | 174 | 117 | — | + 5,25 | + 9,13 |
| 9 | Amylacetessigsäureäthylester . | 200 | 143 | 54,89 | + 12,14 | + 24,28 |
| 10 | Amyljodid . . . . . . . . . . | 198 | 141 | 38,19 | + 4,55 | + 9,00 |
| 11 | Bromnormalbuttersäureamylester . . . . . . . . . . | 237 | 180 | 53,47 | + 2,27 | + 5,38 |
| 12 | Bromisobuttersäureamylester . | 237 | 180 | 53,47 | + 2,53 | + 6,00 |
| 13 | Amylmalonsäurediäthylester . . | 230 | 173 | 61,23 | + 10,14 | + 23,32 |
| 14 | Amyl-p-Nitrobenzylmalonsäureester . . . . . . . . . . | 365 | 308 | — | + 1,25 | + 4,56 |
| 15 | Diamylessigsäure . . . . . . . | 200 | 143 | 59,04 | + 18,27 | + 36,54 |

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 638—655.

| Nr. | | $m$ | $m_1$ | $R$ | $[\alpha]_D$ | $[m]_D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | Amylessigsäureamylester . . . | 200 | 143 | 59,19 | 7,01 | 14,02 |
| 17 | Diamylessigsäureäthylester . . | 228 | 171 | 67,82 | 17,99 | 41,01 |
| 18 | Oxalsäurediamylester . . . . . | 230 | 173 | 61,41 | 4,93 | 11,35 |
| 19 | Fumarsäurediamylester . . . . | 256 | 199 | — | 5,69 | 14,56 |
| 20 | Maleïnsäurediamylester . . . . | 256 | 199 | — | 4,35 | 11,13 |
| 21 | Diamylacetessigester . . . . . | 270 | 213 | 78,29 | ± 0,00 | ± 0,00 |
| 22 | Chlorfumarsäurediamylester . . | 290,5 | 233,5 | — | + 5,74 | + 16,67 |
| 23 | Chlormaleïnsäurediamylester . | 290,5 | 233,5 | — | 4,60 | 13,36 |
| 24 | Diamylmalonsäureester . . . . | 300 | 243 | 83,61 | 5,82 | 17,46 |
| 25 | o-Phtalsäurediamylester . . . . | 306 | 249 | 85,99 | 3,88 | 11,87 |
| 26 | Diamylessigsäureamylester . . | 270 | 213 | 81,85 | 13,96 | 37,10 |

Aus diesen Resultaten zieht der Verfasser folgende Schlüsse: „A. Bei Anwesenheit nur eines activen asymmetrischen Kohlenstoffatoms und bei der Veränderlichkeit nur eines, und zwar des gröfsten der vier Gruppengewichte ergiebt sich, dafs 1. einer constanten Zunahme dieses Gruppengewichts $m_1$ keine constante Zunahme der Drehung entspricht, dagegen 2. eine Steigerung dieses Gruppengewichtes $m_1$ sowohl eine Zu- als eine Abnahme der Drehung bewirkt (Tab. 1 bis 14); 3. Körper mit nahezu gleichem Gruppengewicht $m_1$, aber verschiedener Natur der Gruppen eine gleiche Drehung haben (Tab. 3a, 3 u. 4; 9 u. 10; 11 bis 13); 4. metameren Verbindungen eine verschiedene Drehung zukommt (Tab. 1 u. 2; 4 u. 5); 5. kettenisomere Körper kein identisches, wohl aber einander nahestehendes Drehungsvermögen besitzen (Tab. 5. u. 6; 11 u. 12); 6. bei Isomeren diejenigen eine gröfsere Drehung haben, bei welchen in der Kohlenstoffkette die Anhäufung von Sauerstoffatomen möglichst weit vom asymmetrischen Kohlenstoffatome entfernt ist (Tab. 1 u. 2, 4, 5, 6). — B. Bei Anwesenheit von mehreren activen Amylresten resultirt Folgendes, wenn der Betrachtung nur je eines der activen asymmetrischen Kohlenstoffatome zu Grunde gelegt wird, während die anderen — als Bestandtheile des gröfsten, veränderlichen Gruppengewichtes — nur durch ihre Masse, ohne Berücksichtigung ihrer Activität, functionirend angenommen werden: 1. Mit Zunahme dieses Gruppengewichtes tritt keine gleichmäfsige Zunahme der Drehung auf, viel eher läfst sich dabei eine Drehungsabnahme constatiren (Tab. 15 bis 26); 2. metamere Körper haben eine ganz verschiedene Drehung (Tab. 15 u. 16); 3. stereoisomere Verbindungen haben eine verschiedene Drehung, dabei erscheint die fumaroide Form stärker activ als die maleïnoide (Tab. 19 u. 20; 22 u. 23);

4. die Einführung weiterer activer Amylreste in active Monoamylverbindungen bewirkt sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Drehung, es tritt bald eine Summirung, bald eine Differenzirung der Activität auf (Tab. 1 u. 15; 4. u. 17; 2 u. 16; 16 u. 26; 13 u. 24; 9 u. 21; 15 u. 26; 9 u. 15, 16; 13 u. 17, 18); 5. bei genau gleicher Masse haben die Verbindungen mit einem activen Rest ein ganz anderes, bald gröfseres, bald kleineres Drehungsvermögen als solche mit zwei activen Gruppen (Tab. 15, 16 u. 9; 17, 18 u. 13). — C. All dieses zusammengehalten nöthigt zu der Ansicht, dafs in der Frage nach den die Drehungsgröfse normirenden Factoren der Masse als solcher, bezw. dem Gewicht der Gruppen sicherlich nicht die einzige und bestimmte Rolle beizumessen ist; neben den Massen ist mindestens in gleicher Weise mafsgebend der specifische Charakter des Radicals (bezw. des Elementes), sowie die Art der Gruppirung und räumlichen Anordnung.“ Zu gleichem Zwecke wurde die Untersuchung von 40 activen Aepfelsäurederivaten vorgenommen, deren Resultate demnächst mitgetheilt werden sollen. *Kb.*

Lucas Panics. Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure [1]). — Den von Simonini [2]) durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der Palmitinsäure dargestellten Pentadecylalkohol hat Verfasser näher untersucht. Die als Ausgangsmaterial verwendete käufliche Palmitinsäure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 62°. Aus der concentrirten alkoholisch-ammoniakalischen Lösung derselben scheidet sich auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung das Silbersalz aus, das aber der Analyse nach noch Palmitinsäure enthält. Durch Schütteln und Auswaschen mit Aether gereinigtes Silbersalz ist amorph, weifsglänzend, leicht und schwärzt sich nicht am Sonnenlicht. Ein inniges Gemenge von 20 g dieses Silbersalzes mit Porcellanscherben und 7 g trockenen Jods wurde zwei Stunden auf 120° erhitzt und nach Beendigung der $CO_2$-Entwickelung mit Aether extrahirt. Der entstandene, vom Aether gelöste, palmitinsaure Pentadecylester, dessen Bildung die Gleichung $2\,C_{15}H_{31}CO_2Ag + 2\,J = 2\,AgJ + CO_2 + C_{15}H_{31}CO_2C_{15}H_{31}$ ausdrückt, wurde nach dem Verdunsten des Aethers durch längeres Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali verseift. Aus dem durch Eingiefsen der Reactionsmasse in heifse Calciumchloridlösung entstandenen Niederschlag wurde mit Aether der Pentadecylalkohol extrahirt. Nach

[1]) Monatsh. Chem. 15, 9—16. — [2]) Daselbst 13, 320, 14, 81; JB. f. 1892, S. 1463.

dem Verdunsten der mit Thierkohle entfärbten Lösung blieb derselbe als gelbliche, krystallinische, leicht zerreibliche Masse zurück. Schmelzp. 43 bis 44° (nach Simonini 45 bis 46°). Durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 120° entsteht daraus das *Pentadecylbromid*, $C_{15}H_{31}Br$, eine braune, ölige Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und dann bei 14 bis 15° schmilzt. Dieses Bromid läfst sich durch Erhitzen mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung in das Cyanid [1]) und letzteres wieder in Palmitinsäure überführen. Das *Acetat* des Pentadecylalkohols, das man beim Erhitzen des Alkohols mit der siebenfachen Menge Acetanhydrid im geschlossenen Rohre erhält, siedet bei 230° unter einem Druck von 70 mm und bildet eine ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit, die in der Kälte zu einer wachsartigen Masse erstarrt und bei 10 bis 11° wieder schmilzt. Bei der Oxydation des Alkohols durch Erhitzen mit Kalikalk [2]) auf 245 bis 250° entsteht die *Pentadecansäure*, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 50° schmilzt und wahrscheinlich mit der von Krafft [3]) aus Methylpentadecylketon dargestellten Pentadecylsäure identisch ist. *Kb.*

Henry Fournier. Ueber Aethylallylcarbinol [4]). — Secundäre aromatische Alkohole hat der Verfasser durch Einwirkung von Allyljodid auf Aldehyde bei Gegenwart von Zink erhalten [5]). Diese Reaction wurde nun auch bei aliphatischen Aldehyden angewendet und gleichzeitig dabei mit Vortheil das Allyljodid durch das Bromid ersetzt. Man läfst eine Mischung von 30 g Propylaldehyd, 60 g Allylbromid und 30 g absolutem Aether auf 40 g Zinkspäne tropfen und erwärmt zur Einleitung der Reaction auf 65°. Nachdem drei Viertel der Mischung eingetragen, fügt man noch 40 bis 50 g Aether hinzu und erwärmt schliefslich eine Stunde auf 50°. Die nach dem Erkalten filtrirte, ätherische Lösung wird zunächst mit wässeriger Salzsäure zur Entfernung des Zinkoxydes, dann mit Natriumbisulfit geschüttelt und hierauf mit Soda und Wasser gewaschen. Das *Aethylallylcarbinol*, $C_2H_5.CHOH.C_3H_5$, hinterbleibt nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, aber wenig angenehmem Geruch, in Wasser fast unlöslich, Siedep. 130 bis 132°, spec. Gew. bei 18° = 0,843. Der *Essigester* des Alkohols, der durch Erhitzen von 20 g Alkohol und 24 g Acetanhydrid auf 130 bis 135°

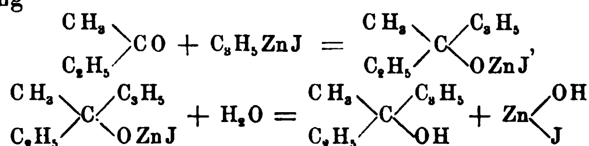
---

[1]) Ber. 15, 1728; JB. f. 1882, S. 379. — [2]) Dumas-Stas'sche Methode, Ann. Chem. 35, 129. — [3]) Ber. 12, 1671; JB. f. 1879, S. 673. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 124—125. — [5]) Daselbst 9, 600; JB. f. 1893, S. 1235.

entsteht, siedet bei 150 bis 152° und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, spec. Gew. bei 18° = 0,891. *Kb.*

Henry Fournier. Ueber einige secundäre Allylalkohole[1]. — Verfasser berichtet über die nach der vorstehenden Methode[2]) dargestellten secundären Alkohole. *Isopropylallylcarbinol*, $(CH_3)_2.CH.CHOH.C_3H_5$, aus Isobutylaldehyd erhältlich, ist eine farblose, nach Pfeffer riechende Flüssigkeit. Siedep. 139 bis 141°. Spec. Gew. = 0,846 bei 15°. Refractionsindex für die Linie *D* 1,435. Der *Essigester* des Alkohols ist farblos und von angenehmem Geruch. Siedep. 160 bis 162°. Spec. Gew. bei 15° = 0,891. Refractionsindex 1,423. *Isobutylallylcarbinol*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHOH.C_3H_5$, ist eine farblose, nicht angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 162 bis 164°. Dichte bei 15° = 0,845. Refractionsindex 1,438. Der *Essigester* ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 179 bis 181°. Dichte bei 15° = 0,887. Refractionsindex 1,426. *Hexylallylcarbinol*, $C_6H_{13}.CHOH.C_3H_5$, ist eine farblose, etwas klebrige Flüssigkeit von mildem Geruch, weniger unangenehm als der seiner Homologen. Siedep. 210 bis 212°. Dichte bei 15° = 0,848. Refractionsindex 1,444. Der *Essigester* ist eine farblose, schwach und wenig angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 222 bis 224°. Dichte bei 15° = 0,879. Refractionsindex 1,432. Bei diesen Versuchen wurden 25 bis 30 Proc. der theoretischen Ausbeute an secundären Alkoholen erhalten. Die Ausbeute der Ester betrug etwa 45 Proc. *Kb.*

Nic. Saytzeff. Ueber Allylmethyläthylcarbinol und daraus sich bildendes Heptylglycerin[3]. — Das *Allylmethyläthylcarbinol*, das nach der Methode von M. und A. Saytzeff[4]) durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Methyläthylketon nach der Gleichung




entsteht, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, etwas an Terpentin erinnerndem Geruch. Siedep. 139°.

| | |
|---|---|
| Spec. Gew. bei 0° bez. auf Wasser von 0° . . . | 0,85865 |
| „ „ „ 20° „ „ „ „ 0° . . . | 0,84209 |
| „ „ „ 20° „ „ „ „ 20° . . . | 0,84315 |

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 359—362. — [2]) Vgl. voranstehendes Referat. — [3]) J. pr. Chem. [N. F.] 49, 49—51; vgl. JB. f. 1893, S. 655. — [4]) Ann. Chem. 185, 151.

Der durch Erwärmen des Alkohols mit einem geringen Ueberschufs von Acetanhydrid erhältliche *Essigester* siedet zwischen 158 bis 160°.

| | | |
|---|---|---|
| Spec. Gew. bei 0° bez. auf Wasser von 0° | . . . | 0,8943 |
| " " " 20° " " " " 0° | . . . | 0,8763 |
| " " " 20° " " " " 20° | . . . | 0,8798 |

Das Carbinol geht bei der Oxydation mit einer 1 proc. wässerigen Permanganatlösung in das *Heptylglycerin* über, das eine dicke, farblose Flüssigkeit bildet und in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich ist. Nebenbei entsteht aufserdem noch in geringer Menge eine Säure, welche der Verfasser für *Methyläthyläthylenmilchsäure* hält, die aber wegen Mangels an Material nicht weiter untersucht wurde. Der durch Erhitzen des Glycerins mit Acetanhydrid entstandene *Essigester* ist eine in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit. *Kb.*

Al. Bojanus. Ueber Allylmethylhexylcarbinol und das daraus sich bildende Hendecatylglycerin [1]). — Das in der Ueberschrift genannte Carbinol entsteht analog dem Allylmethylpropylcarbinol [2]) und dem Allylmethyläthylcarbinol [3]) durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Methylhexylketon. Die bei der fractionirten Destillation des Reactionsproductes zwischen 215 bis 216° siedenden Antheile sind das *Allylmethylhexylcarbinol*, welches durch Oxydation mit einer wässerigen Permanganatlösung in das *Hendecatylglycerin* übergeht. Letzteres ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit und giebt bei Behandlung mit Acetanhydrid den *Essigester*, dessen Eigenschaften nicht weiter beschrieben werden. *Kb.*

G. Marchetti. Ueber einen neuen Alkohol des Lanolins [4]). — Verfasser hat aus dem Lanolin neben Cerylalkohol einen neuen Alkohol von der empirischen Formel $C_{12}H_{24}O$, der in seinen Eigenschaften dem Cholesterin ähnlich ist, isolirt und nennt ihn *Lanolinalkohol*. Die Gewinnung erfolgt am bequemsten, indem man 300 g Lanolin mit Natriumalkoholat, aus 30 g Natrium und 1000 ccm absolutem Alkohol, durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift, dann den Alkohol abdestillirt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit Aether extrahirt. Hierdurch werden die Säuren und Alkohole gelöst, während Lanolinalkohol zurückbleibt. Aus 5 kg Lanolin wurden auf diese Weise 50 g der nur einmal

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 49, 52—54. — [2]) Daselbst [N. F.] 23, 263. — [3]) Vgl. vorst. Ref., Nic. Saytzeff. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 352—358.

aus Alkohol krystallisirten Verbindung erhalten. Durch öfteres Krystallisiren aus Alkohol von 95 Proc. und Chloroform erhält man ihn farblos. Der aus Chloroform krystallisirte Alkohol bildet ein weifses, geruchloses Pulver, in heifsem Alkohol, Benzol, Chloroform löslich, in der Kälte indessen nur wenig löslich, in Aether unlöslich. Schmelzp. 102 bis 104°. Die Reactionen des Cholesterins und Isocholesterins zeigt er nicht, nimmt aufserdem kein Jod auf und ist in Kaliumhydroxyd unlöslich. Mit Natriumalkoholat verbindet er sich in der Wärme theilweise zu einem in Wasser unlöslichen Körper, aus dem mit Säuren der Alkohol wieder gefällt wird. Essigsäure und Acetanhydrid lösen den Alkohol in der Hitze auf, beim Erkalten scheidet er sich indessen fast quantitativ wieder aus. Die Molekulargewichtsbestimmung hatte keinen Erfolg. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder Phosphorpentachlorid tritt Verharzung ein. Die *Benzoylverbindung* entsteht beim Erhitzen des Alkohols mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 200° während zwei Stunden. Die braune Masse wäscht man mit Wasser, löst in Alkohol, fällt mit Aether und erhält so weifse Flocken. Schmelzp. 65 bis 66°. An der Luft verharzt dieselbe und wird durch Natriumalkohol in ihre Componenten, Lanolinalkohol und Benzoësäure, gespalten. *Lanolinsäure*, $C_{12}H_{22}O_3$. Durch Permanganat wird der Alkohol in alkalischer Lösung nicht verändert, dagegen leicht durch Chromsäure oxydirt. 5 g Alkohol werden in 200 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit 10 g Chromsäure versetzt. Die Oxydation beginnt bereits in der Kälte und wird durch zweistündiges Kochen vollendet. Nach dem Abdestilliren der Essigsäure im Vacuum auf dem Wasserbade nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt. Der Rückstand besteht aus dem unzersetzten Alkohol und dem Chromsalz der Lanolinsäure. Man kocht denselben nun mit Soda aus und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an. Der erhaltene weifse, flockige Niederschlag wird zunächst nochmals in Soda gelöst, mit Säure wieder gefällt, schliefslich in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Die Säure stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, in Wasser, Petroläther unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich. Schmelzp. 75 bis 77°. Ammoniak und Alkalicarbonate nehmen die Säure auf; aus ersterer Lösung fällt dieselbe aber beim Kochen wieder aus. Wie der Alkohol addirt die Säure kein Jod. Das *Baryumsalz* fällt aus der Lösung der Säure in der berechneten Menge Normallauge auf Zusatz von Baryumchlorid als weifser Niederschlag und enthält 1 Mol. Krystallwasser. Es

ist in Wasser unlöslich und schmilzt nicht. Der Lanolinalkohol zeigt insofern eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Cholesterin, als er bei der Oxydation mit Chromsäure wie jenes bei der Oxydation mit Permanganat 2 At. Sauerstoff fixirt. *Kb.*

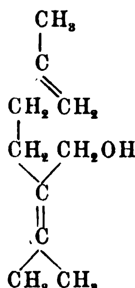
Ph. Barbier. Berichtigung einer Note von M. G. Bouchardat[1]. — Es wird neuerdings die von Bouchardat behauptete Identität des *Licareols* mit dem *Linalol* bestritten und festgestellt, dafs die isomerisirende Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Alkohole $C_{10}H_{18}O$ von Barbier[2]) viel früher entdeckt wurde. *Sd.*

Schimmel und Co. in Leipzig. Darstellung von Geraniol aus Citronellöl. D. R.-P. Nr. 76435[3]). — Das Citronellöl enthält in beträchtlicher Menge *Geraniol.* Zur Abscheidung dieses Körpers wird das Oel mit Alkalibisulfitlösung geschüttelt (zur Entfernung des Citronellaldehyds, $C_{10}H_{18}O$) und dann mit alkoholischen oder wässerigen Alkalien erhitzt. Das Geraniol wird dann mit Wasserdampf oder im luftverdünnten Raume abdestillirt. *Sd.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Das Geraniol des Oeles von Andropogon Schönanthus[4]). — Verfasser haben das Geraniol der Oxydation unterworfen, und zwar haben sie zunächst Geraniol einfliefsen lassen in ein siedendes Chromsäuregemisch. Auf 1 Mol. Geraniol kamen 10 Mol. Sauerstoff. Aufser einer reichlichen Kohlensäureentwickelung erhielt man folgende Oxydationsproducte: 1. Dimethylketon, $C_3H_6O$. 2. Ein Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure, jedoch keine Spur Valeriansäure. 3. Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, Schmelzp. 174°. Bei einem weiteren Versuche wurde die Menge des Chromsäuregemisches so gewählt, dafs auf 1 Mol. Alkohol 2 Mol. Sauerstoff kamen. Das Chromsäuregemisch wurde langsam zum Geraniol zugegeben. Man erhielt auf diese Weise 1. Geranial, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 113° bei 13 mm Druck, identisch mit Citriodoraldehyd. 2. Ein Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, Siedep. 169 bis 172°, das alle Eigenschaften des natürlichen Methylheptenons besafs. Das gleichzeitig mit auftretende p-Cymol rührte, wie ein besonderer Versuch zeigte, von der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Geranial her. 3. Methylheptenoncarbonsäure, $C_8H_{13}OCOOH$. — Semmler giebt an, dafs er bei der Oxydation des Geraniols mit Permanganat fast 1 Mol. Valeriansäure von 1 Mol. oxydirtem Geraniol erhalten habe. Verfasser beobachteten nur das Auftreten von Essigsäure. Das Geraniol von Andropogon Schönanthus bildet also dieselben Oxydations-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 261. — [2]) Compt. rend. 114, 674; JB. f. 1892, S. 2166. — [3]) Patentbl. 15, 747. — [4]) Compt. rend. 118, 1154—1157.

producte wie der Citriodoraldehyd. Wie Tiemann und Semmler bereits angenommen haben, ist deshalb der Citriodoraldehyd der zum Geraniol gehörige Aldehyd. Das Geraniol hat nebenstehende Constitutionsformel und nicht die ihm von Tiemann und Semmler beigelegte:

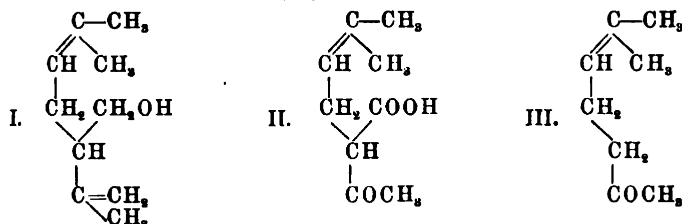



Das Pelargoniumöl ist nach den bisherigen Erfahrungen der Verfasser absolut verschieden von dem Oel von Andropogon Schönanthus. Man kann daher den Alkohol des Andropogonöles nicht mehr Geraniol nennen, und Verfasser schlagen daher den Namen Lemonol vor. Citriodoraldehyd würde dann Lemonal zu nennen sein. ***Bru.***

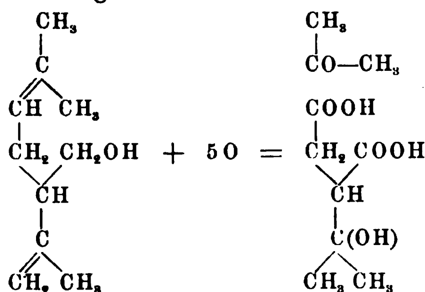
Ph. Barbier und L. Bouveault. Die Constitution des Licareols [1]). — Oxydirt man Licareol vom Siedep. 198° mit Chromsäuregemisch in der Weise, dafs auf 1 Mol. des Alkohols 2 Mol. Sauerstoff einwirken, so erhält man folgende Oxydationsproducte. 1. Dimethylketon, $C_8H_6O$. 2. Licareal oder Licarhodal, Siedep. 111 bis 112° bei 13 mm Druck. 3. Ein Methylheptenon, $C_8H_{14}O$. 4. Ein Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure. 5. Eine Methylheptenoncarbonsäure, $C_8H_{13}OCO_2H$. Wählt man die Menge des Oxydationsproductes so, dafs 1 Mol. des Alkohols 10 Mol. Sauerstoff frei macht, so erhält man: 1. Ein Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure ohne höhere Fettsäuren, und 2. Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$. — Das Licareal oder Licarhodal enthält stets Spuren Licareol, von denen es nicht zu trennen ist. Das Oxim, $C_{10}H_{17}NO$, siedet bei 145° bei 12 mm Druck, das Nitril bei 110 bis 111° bei 13 mm Druck. Das Licareal verbindet sich mit p-Amidophenol zu einer krystallinischen Verbindung, $C_{10}H_{16}N{-}C_6H_4OH$, Schmelzp. 123,5°. Die entsprechende Verbindung des Limonals (Citral) hat den Schmelzp. 116°. Erhitzt man Licareal 12 Stunden mit krystallinischer Essigsäure zum Sieden, so erhält man p-Cymol, das in p-Oxyisopropylbenzoësäure,

[1]) Compt. rend. 118, 1208—1211.

Schmelzp. 159°, umgewandelt wurde. Das ebenfalls bei der Licareoloxydation entstehende Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 120°. Nach seinen Eigenschaften ist dasselbe identisch mit dem natürlichen Methylheptenon, das nach den Verfassern die Formel $CH_3COCH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ besitzt. Das Oxim desselben bildet eine ölige Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 113° siedet. Die Methylheptenoncarbonsäure bildet eine schwach gelblich gefärbte, zähe Flüssigkeit, die leicht löslich ist in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser. Die Terebinsäure wurde vermittelst ihres Schmelzp., 174°, und mit Hülfe des Baryumsalzes identificirt. Die Entstehung der Terebinsäure bei dieser Oxydation hat Verfasser veranlafst, die ursprünglich für das Licareol angenommene Formel zu verlassen und dafür nachstehende Formel I. anzunehmen. Formel II. und III. veranschaulichen die Umwandlung des Licareols durch Oxydation in Methylheptenoncarbonsäure (II.) und Methylheptenon (III.):

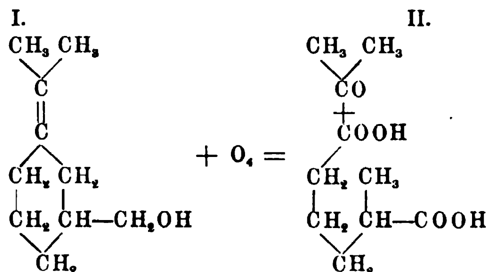



Die Oxydation des Licareols zu Terebinsäure und Aceton dagegen vollzieht sich nach folgender Formel:




Trotzdem Licareol und Lemonol (Geraniol) fast dieselben Oxydationsproducte geben, ist es nicht rathsam, für beide Verbindungen dieselbe Formel anzunehmen, denn die den beiden Alkoholen zugehörigen Aldehyde sind verschieden, was der verschiedene Schmelzpunkt ihrer Verbindungen mit p-Amidophenol beweist. Aufserdem ist Licareol optisch activ, während Lemonol (Geraniol) inactiv ist. *Bru.*

Ph. **Barbier** und L. **Bouveault**. Ueber die Constitution des Rhodinols aus Pelargoniumöl [1]). — Das Rhodinol ist ein primärer Alkohol, denn unterwirft man diese Verbindung einer gemäſsigten Oxydation, so erhält man einen Aldehyd und eine Carbonsäure mit derselben Kohlenstoffzahl. Der Aldehyd siedet bei 105 bis 108° und besitzt einen Geruch, der an Pfeffermünz und Citrone zugleich erinnert. Ihn vollständig von dem anhaftenden Alkohol zu trennen, gelang nicht; es wurde deshalb das leicht zu reinigende Oxim dargestellt. Dasselbe siedet bei 140 bis 150° und liefert mit Essigsäureanhydrid ein Nitril, das bei 11 mm Druck bei 112 bis 113° siedet und die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N$ hat. Dem Aldehyd würde demnach die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommen. Das Nitril addirt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom. Die bei der Oxydation des Rhodinols entstehende Carbonsäure bildet eine bei 149 bis 150° siedende, ölige Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$. — Eine energischere Oxydation dieses Alkohols liefert beträchtliche Mengen Dimethylketon, sowie eine in feinen Nadeln krystallisirende Carbonsäure der Formel $C_7H_{12}O_4$. Dieselbe siedet unter gewöhnlichem Druck unzersetzt oberhalb 300°, unter 10 mm Druck bei 205°. Die Bildung des Ketons und der Säure geht nach folgender Gleichung vor sich: $C_{10}H_{18}O + O_4 = C_3H_6O + C_7H_{12}O_4$. Die Säure ist gesättigt und zweibasisch und bildet, mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, ein Anhydrid, $C_7H_{10}O_3$, das im Vacuum bei 180° siedet. Die Verfasser vermuthen, daſs die Säure $\alpha$-Methyladipinsäure sei. Das Geraniol unterscheidet sich wesentlich von seinen Isomeren, dem Lemonol und dem Licarhodol, mit denen es bislang verwechselt wurde. Vorläufig wird demselben der leichten Ueberführung in Aceton und $\alpha$-Methyladipinsäure wegen die nachstehende Constitution zugeschrieben. Bei der Oxydation entsteht zunächst die beschriebene einbasische Säure, sodann die zweibasische und Aceton.




*Bru.*

[1]) Compt. rend. **119**, 334—337.

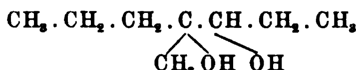
A. Hesse. Reuniol, ein neuer Terpenalkohol[1]). — Zur Gewinnung von Terpenalkoholen aus ätherischen Oelen hat Verfasser eine neue Methode ausgearbeitet, welche darin besteht, dafs man die Terpenalkohole in mit Wasserdampf nicht flüchtige Säureester überführt, die nicht alkoholischen Verunreinigungen mit Wasserdampf abdestillirt und die zurückbleibenden gereinigten Ester verseift. Unter Anwendung dieser Methode fand Verfasser, dafs in den Geraniumölen und im deutschen Rosenöl aufser dem Geraniol noch ein zweiter Terpenalkohol vorkommt, der *Reuniol* genannt wird, da er aus dem Geraniumöl der Insel Réunion zuerst im reinen Zustande gewonnen wurde. Zur Darstellung wird Geraniumöl mit alkoholischem Kali im Autoclaven bei 100° verseift. Das verseifte Oel wird durch Wasserdampfdestillation rectificirt und dann mit Camphersäureanhydrid acht Stunden auf 140° erhitzt. Die hierbei entstehenden Producte werden in Aether gelöst, vom unlöslichen Camphersäureanhydrid getrennt und mit Dampf destillirt. Der Destillationsrückstand wird mit alkoholischem Kali im Autoclaven bei 100° verseift und der Terpenalkohol nach Entfernung des Alkohols und des Alkalis mit Wasserdampf oder im Vacuum rectificirt. Das Destillat stellt ein sehr angenehm rosenartig riechendes Oel dar, welches schwach blau gefärbt ist. Siedep. 128,5 bis 129,5° bei 25 mm Druck; 225,5 bis 226° bei gewöhnlichem Luftdruck. Spec. Gew. 0,865 bei 20°, optische Drehung — 1,45° (100 mm). Das Reuniol, $C_{10}H_{18}O$, läfst sich nur schwer vom Wasser befreien. Es liefert ein *Acetylderivat*, $C_{10}H_{17}O.CO.CH_3$ (Siedep. 124 bis 125° bei 17 mm Druck; spec. Gew. 0,899 bei 20°), und löst Chlorcalcium anscheinend unter Bildung einer Verbindung, die aber nicht isolirt werden konnte. Gegen verdünnte Schwefelsäure ist das Reuniol sehr unbeständig. Algerisches Geraniumöl enthält Reuniol neben Geraniol, ebenso französisches; das spanische Geraniumöl (Santa Cruz) enthält vorwiegend Reuniol. Im deutschen Rosenöl wurden ebenfalls neben dem Geraniol erhebliche Mengen Reuniol nachgewiesen. Die alkoholischen Bestandtheile des Rosenöles (bisher „Rhodinol" genannt) sind ein Gemisch von Geraniol und Reuniol. *Min.*

Heine u. Co. Reuniol, Ersatz für Rosenöl [zum Patent angemeldet im Februar 1894][2]). — *Reuniol*, aus dem Geraniumöl der Insel Réunion, ist ein dem Geraniol nahe verwandter Alkohol und wie dieses ein Hauptbestandtheil des echten Rosenöles,

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 472—479. — [2]) Chem. Centr. 66, I, 71—72; Auszug aus dem Prospect der Verfasser.

namentlich des deutschen. Es zeichnet sich aber vor dem Geraniol durch feinen und starken Duft nach Theerosen, sowie durch seine chemische Haltbarkeit aus und eignet sich daher ganz besonders als Ersatz für das theure Rosenöl. *O. H.*

Joh. Panfiloff. Ueber Methyläthylpropyläthylenglycol [1]). — Butyron [2]) lieferte das Methyldipropylcarbinol, welches zur Darstellung des Methyläthylpropyläthylens verwendet wurde. Letzteres geht durch Oxydation mit Permanganat in das im Titel genannte Glycol über. Es bildet eine dickliche, schwer bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aether löslich ist. Siedep. 215 bis 220°. Neben dem Glycol, für das der Verfasser die Constitution

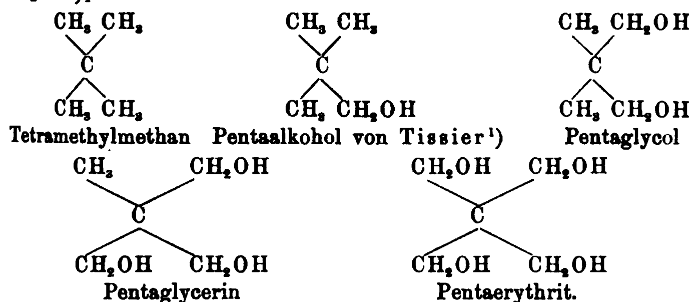



annimmt, entstanden noch Propion-, Essig- und wenig Oxalsäure. *Kb.*

M. Apel und B. Tollens. Ueber mittelst Formaldehyd aus Aldehyden und Ketonen synthetisch gewonnene mehrwerthige Alkohole [3]). — Formaldehyd vereinigt sich, wie Tollens und Andere an einer Reihe von Beispielen gezeigt haben [4]), mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von viel Wasser und Kalk stets in gleicher Weise, indem nämlich an Stelle von Wasserstoff so viele $CH_2OH$-Gruppen eintreten, wie die der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbarten und mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome an Wasserstoffatomen besessen haben. So sind in den Aldehyd drei $CH_2OH$-, in den Propionaldehyd zwei $CH_2OH$-, in die Brenztraubensäure drei $CH_2OH$-, in die Lävulinsäure dagegen fünf $CH_2OH$-Gruppen eingetreten, wobei zugleich die Aldehydgruppe zu $CH_2OH$ und die Ketongruppe zu CHOH hydrogenisirt wurde. Zur weiteren Prüfung dieser Gesetzmäfsigkeit haben die Verfasser Formaldehyd mit Isobutyraldehyd und mit Aceton in Reaction gebracht und dabei diese Regel von Neuem bestätigt gefunden. a) Durch Zusammenstellen und schliefsliches Erwärmen von Isobutyraldehyd, Formaldehyd, Wasser und Kalk wurden Flüssigkeiten erhalten, aus denen nach Fällung des Kalkes mit Oxalsäure durch Eindampfen und Destilliren im Vacuum eine alsbald erstarrende Substanz isolirt werden konnte, welche, durch wiederholte Destillation, Krystallisation und Pressen gereinigt, das

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] **49**, 54—58. — [2]) Daselbst **33**, 202; JB. f. 1886, S. 1216. — [3]) Ber. **27**, 1087—1090. — [4]) Ann. Chem. **265**, 316; **276**, 58, 69, 75, 79; JB. f. 1891, S. 1339; f. 1893, S. 659, 660, 736.

*Pentaglycol*, $(CH_3)_2.C.(CH_2OH)_2$, darstellte. Durch das Auffinden dieses Glycols des Kohlenwasserstoffs, $C.(CH_3)_4$, wurde die Reihe der Verbindungen vervollständigt, welche vom $C.(CH_3)_4$ zum $C.(CH_2OH)_4$ führt.

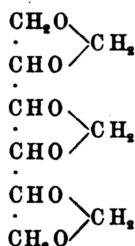



Schmelzpunkt des Pentaglycols 129°, Siedepunkt im Vacuum bei ca. 110°. Das *Diacetat* ist flüssig und siedet im Vacuum bei ca. 85°. Das *Dibenzoat* schmilzt bei 53°. — b) Die durch Zusammenstellen von Formaldehyd, Aceton, Wasser und Kalk erhaltene Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Kalkes mittelst Oxalsäure eingedampft. Die alsdann erhältlichen Krystalle von der Zusammensetzung $C_9H_{18}O_6$ schmelzen nach dem Abpressen und Umkrystallisiren bei 156° und stellen das Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols, $(CH_2OH)_3.C.CHOH.C.(CH_2OH)_3$, *Anhydro-Ennea-Heptit*, dar. Die Substanz liefert ein *Pentaacetat*, $C_9H_{13}O(C_2H_3O_2)_5$, vom Schmelzp. 84° und mit Benzoylchlorid und Natron ein *Tetrabenzoat*, $C_9H_{14}O_2(C_7H_5O_2)_4$, vom Schmelzp. 153 bis 154°. Die Untersuchung in dieser Richtung soll fortgesetzt und weiterhin versucht werden, ob durch partielle Oxydation die Umwandlung einer oder mehrerer $CH_2OH$-Gruppen in die Aldehydgruppe möglich ist. *Kb.*

M. Schulz und B. Tollens. Ueber Verbindungen des Formaldehyds mit mehrwerthigen Alkoholen [Mannit etc.][2]). — Die von den Verfassern untersuchten Substanzen waren Mannit, Sorbit, Adonit, Penta-Erythrit und Glycerin. Dieselben vereinigten sich mit Formaldehyd in Gegenwart von concentrirter Salzsäure unter Bildung von *Acetalen* des Formaldehyds. Die genannten Stoffe wurden mit dem gleichen Gewichte an 40 proc. Formaldehyd und concentrirter Salzsäure eine bis zwei Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse schieden sich die Acetale des Mannits, Sorbits und Adonits aus, während die

[1]) Ann. chim. phys. [6] 29, 321; JB. f. 1893, S. 650. — [2]) Ber. 27, 1892—1894.

des Penta-Erythrits und des Glycerins mit Aether extrahirt werden mufsten. *Mannittriformacetal*,



bildet Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Chloroform leicht löslich sind und bei 227° schmelzen. Es ist optisch activ und dreht stark nach links. *Sorbittriformacetal*, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$, scheidet sich langsamer ab, als das Mannitderivat, dem es aber sonst sehr ähnlich ist. Schmelzp. 206°. *Adonitdiformacetal* [1]), $C_5H_7O_4(CH_2)_2OH$, das leichter löslich ist als das Mannit- und Sorbitderivat, scheidet sich erst nach mehreren Tagen aus. Es schmilzt bei 145° und ist im Vacuum sublimirbar. Das in Folge der einen intact gebliebenen Hydroxylgruppe mit Hülfe der Schotten-Baumann'schen Reaction aus Benzoylchlorid und Natronlauge darstellbare *Benzoat* bildet Nädelchen vom Schmelzp. 104°. *Penta-Erythritdiformacetal*, $C_5H_8O_4(CH_2)_2$, das wegen seiner Löslichkeit in Wasser dem Reactionsgemisch mittelst Aether entzogen wird, bleibt nach dem Verdunsten des Aethers in grofsen Krystallen zurück. Schmelzp. 50°. Die aus dem Erythrit bei gleicher Behandlung erhältliche Verbindung wurde nicht näher untersucht. *Glycerinformacetal*, $C_3H_5O_2(CH_2)OH$, das dem Reactionsgemisch nach Zusatz von Kaliumcarbonat durch Aether entzogen wird, bildet eine bei 191 bis 193° siedende Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht ein bei 70° schmelzendes, in Wasser schwer, in Aether leicht lösliches *Benzoat*. Die Verfasser vermuthen noch die Existenz eines isomeren Glycerinformacetals, das ein flüssiges Benzoat giebt. Die Mittheilung der weiteren Untersuchung über diese und andere Acetale wird in Aussicht gestellt. *Kb.*

[1]) Ber. 26, 633; JB. f. 1893, S. 663 f.

## Alkoholische Getränke.

Knapp. Die Lagerung bei geistigen Flüssigkeiten und Getränken[1]. — An der Hand einiger Beispiele giebt der Verfasser ein Bild über den Umfang und die Bedeutung der Lagerung bei geistigen Flüssigkeiten und Getränken. Die bei der Lagerung sich abspielenden Vorgänge lassen gemeinsam an allen angeführten Beispielen zweifellos erkennen, dafs aus der gegenseitigen Einwirkung der vorhandenen Bestandtheile auf einander neue, für jeden Fall charakteristische Verbindungen hervorgehen, die in des Wortes wahrster Bedeutung wesentlich aromatische, mehr oder weniger flüchtige Körper sind und in Folge davon eine specifische Wirkung auf den Geruchs- und Geschmackssinn, wie überhaupt auf den Organismus ausüben. Die Reactionen selbst, welche von keiner wahrnehmbaren Erscheinung, wie Gasentwickelung oder Farbenänderung, begleitet sind, vollziehen sich langsam innerhalb langer Zeit, ohne Zufuhr irgend welcher Energie wie Wärme oder besonderer Reagentien, beanspruchen indessen neben einer Temperatur von wenigen Graden über 0 (Kellertemperatur), vor Allem völlige Ruhe. Bei ungenügender Berücksichtigung des letzteren Umstandes, wie z. B. durch andauernde Bewegung, kann die Reaction vorübergehend oder auch völlig unterbrochen werden. Wenn nun auch diese Vorgänge bei der Lagerung vielleicht den bekannten Reactionen in der organischen Chemie, wie Addition, Substitution und Spaltung, vergleichbar sein können, so bleibt heute immerhin der störende Einflufs der Bewegung auf die gelagerten Producte völlig räthselhaft. Bezüglich der letzteren Erscheinung äufsert nun in dem citirten Referat des Chemischen Centralblatts der Referent unter Hinweis auf die Schmitt'schen Untersuchungen[2], dafs, wenn man einerseits bei dem Lagerungsprocefs eine langsam fortschreitende Esterification annehmen darf, man auch andererseits durch eine fortgesetzte Bewegung der Flüssigkeit und der dadurch bewirkten innigen Berührung mit Wasser eine Verseifung der sehr labilen Estersäuren in Alkohol und Säure folgern kann, die sich erst nach längerer Ruhe wieder zurückbilden. *Kb.*

H. u. A. Malbot. Ueber die Bildung des Mannits im Weine[3]. — Der erste Theil behandelt die Geschichte der auf das Vorkommen

[1]) Naturw. Rundsch. 9, 121—123; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 750. — [2]) Vgl. Ref. Barth, dieser JB. unter Anal. org. Stoffe. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 87—89.

des Mannits in vergohrenen Flüssigkeiten bezüglichen Untersuchungen. Der zweite Theil [1]) enthält die Hypothesen, die zur Erklärung der Bildung des Mannits im Weine aufgestellt worden sind. Im dritten Theil [2]) sind die speciell über die Mannitgährung angestellten Untersuchungen erwähnt. Den Mannit findet man im Allgemeinen in den Weinen, deren Gährung nach der heftigen Periode aufgehalten wurde, aber er kann sich auch nach einer gewissen Zeit trotz regelmäfsig verlaufener Gährung bilden. Die Verfasser haben die letztere Beobachtung an einem selbst hergestellten Weine gemacht. Die Gährung vollzog sich regelmäfsig bei einer constanten Temperatur von 24° und war nach acht Tagen beendet. Der Wein enthielt keine Glycose mehr, sondern einen süfslichen, nicht direct gährungsfähigen Körper, der erst nach mehrstündigem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung reducirte. Dieser Bestandtheil ging nach mehreren Monaten allmählich in Mannit über. Die Bildung des Mannits unter diesen Umständen scheint analog der Umbildung der Trehalose in Mannit zu sein, die Bourquelot in den Champignons beobachtet hat. Dieselbe ist indessen ohne Bedeutung, da der Wein normalen Säuregehalt hatte und sich gut hielt. In einem stark geschwefelten Wein verwandelte sich jedoch der süfsliche Körper nicht in Mannit, sondern in Glycose. Man kann also nach vollständiger und rascher Gährung des Mostes der Bildung des Mannits durch genügende Schwefelung vorbeugen. *Kb.*

G. Basile. Mannitgährung in sicilianischen Weinen [3]). — In Sicilien kommt oft eine anormale Gährung des Mostes vor, welche in gewissen Jahren fast allgemein in der Art einer Epidemie meist bei Roth-, seltener bei Weifsweinen auftritt. Verfasser hat seine hierauf bezüglichen Untersuchungen aus dem Jahre 1888 wieder aufgenommen, da in diesem Jahre das Material zur Untersuchung leicht zu beschaffen war. Die Untersuchungen erstreckten sich auf: 1. reinen Mannit, 2. mannithaltige Weine, und 3. künstliche Mannitgährung mittelst Culturen. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Das wesentliche, durch die Gährung entstandene Product ist wirklich Mannit, der aus Glycose entsteht. 2. Diese Gährung, die auch in Weinen von Algier, Spanien und Frankreich vorkommt, ist in Sicilien seit 1888 bekannt. 3. Rothweine verfallen eher der Mannitgährung als Weifsweine. 4. Diese Gährung entsteht hauptsächlich in trockenen, warmen Jahren und

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 176—179. — [2]) Daselbst, S. 413—415. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, 451—497.

zwar aus Most von gesunden wie kranken Trauben. 5. In demselben Keller und aus demselben Most kann man in den einen Fässern viel oder wenig mannithaltige Weine, in anderen Fässern gesunde und gute Weine erhalten. 6. Die Gährung tritt nach der Alkoholgährung auf und wird 7. durch Bacterien hervorgerufen, die bei Abschlufs von Luft sehr lebhafte Brown'sche Bewegungen zeigen, aber bei Luftzutritt sehr träge sind. 8. Obwohl dieses Ferment in Gegenwart des Hefefermentes nur in beschränktem Maſse zu existiren vermag, so entwickelt es sich alsbald, wenn letzteres aus irgend welchen Ursachen zu functioniren aufhört. 9. Man kann sie verhindern durch Ablassen des Mostes, sobald die Alkoholgährung die Glucose verbraucht hat. 10. Man kann sie durch Pasteurisiren und Wiedereinleitung der Alkoholgährung anhalten. *Kb.*

U. Gayon und E. Dubourg. Ueber mannithaltige Weine [1]. — Die Weifsweine enthalten seltener Mannit als die Rothweine, besonders die spanischen und algerischen Weine sind reich daran. Der Gehalt an Mannit variirt von weniger als 1 g bis zu 25 und 30 g pro Liter. „Für den qualitativen Nachweis verdampft man langsam 2 bis 3 ccm des Weines auf einem Uhrglase. Im Rückstande zeigen sich nach 24 Stunden die sehr feinen, seideglänzenden Nädelchen des Mannits, die sich strahlenförmig um verschiedene Centren lagern und von den Krystallen des Kalium- und Calciumtartrats wohl zu unterscheiden sind. Für die quantitative Bestimmung dampft man 50 ccm Wein zur Syrupconsistenz ein, läfst das Extract an einem kühlen Ort mehrere Tage behufs Krystallisation stehen und mischt den Rückstand mit 2 g geglühtem Sand. Die Masse zieht man mit 100 ccm 85grädigem Alkohol aus, filtrirt, verjagt den Alkohol und wiederholt die Extraction des Rückstandes mit Alkohol, schliefslich unter Verwendung von Thierkohle. Die Thierkohle mufs mit 85procentigem Alkohol wiederholt ausgekocht werden. Die Verdampfung geschieht bei 60°.“ Der Mannit bildet sich aus dem Zucker in Folge der Thätigkeit eines Mikroorganismus, der aus einem Algierwein in Form von kurzen, unbeweglichen Stäbchen isolirt werden konnte. Derselbe wandelte in der That Zucker in Mannit um, vermehrte sich in Rosinenmosten, süfsen Weinen, am besten in zuckerhaltigen Lösungen von Liebig's Fleischextract. Zuckerfreie Weine sind indessen seiner Entwickelung ungünstig, wodurch er von dem Ferment, welches das Umschlagen des Weines

[1] Ann. Inst. Pasteur 8, 108—116; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 787—788.

bewirkt, zu unterscheiden ist, da letzteres sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten nicht entwickelt. Von flüchtigen Säuren entsteht bei der Mannitgährung ausschliefslich Essigsäure, beim Umschlagen der Weine dagegen ein Gemenge von Essig- und Propionsäure. In umgeschlagenen Weinen verschwindet der Weinstein, das Mannitferment läfst diesen unzersetzt. In zuckerfreien, aber weinsäurehaltigen Flüssigkeiten wächst das Mannitferment nicht besser als in gewöhnlicher Fleischextractlösung. Sobald der Wein auf 60° erhitzt wird, hört die Abnahme des Zuckers und die Zunahme des Mannits auf. Die Bildung des Mannits ist demnach nicht auf einen chemischen Procefs, sondern auf Gährung zurückzuführen. Mannitweine müssen wie kranke Weine behandelt werden. Die Mannitgährung beginnt bereits im Gährbottich und dauert so lange an, als noch Zucker vorhanden ist, dieselbe läfst sich nur durch sorgfältige Begünstigung der alkoholischen Gährung und Innehalten niedriger Temperatur (unter 30°) vermeiden. *Kb.*

F. Schaffer u. Alfred Bertschinger. Ueber die schweflige Säure im Wein [1]). — Im Allgemeinen nimmt die gesammte schweflige Säure beim Lagern ab. Ausnahmen sind durch nachträgliche Aufnahme von $SO_2$ aus dem Fafs oder durch ungenügende Mischung des Weines zu erklären. Die freie $SO_2$ nimmt beim Lagern ab, die aldehydschweflige Säure dagegen zu. Die Bindung an Aldehyd erfolgt je nach dem Gehalt an diesem mehr oder weniger schnell; ist er im Ueberschufs vorhanden, so verschwindet die freie $SO_2$ innerhalb weniger Minuten. Junge Weine enthalten von der Gährung her gewöhnlich mehr Aldehyd als ältere, daher finden sich in letzteren nach frischem Einbrennen länger gröfsere Mengen freier $SO_2$. Beim Lagern schreitet die Aldehydbildung nur sehr langsam fort; dementsprechend vermehrt sich auch die aldehydschweflige Säure dabei nur sehr allmählich. *Smdt.*

F. Schaffer und A. Bertschinger haben in der Versammlung des Vereins Schweizer analytischer Chemiker in Zürich *über die schweflige Sänre im Weine* [2]) berichtet. Auf Grund dieses Berichtes wurden von diesem Verein die in der Zeitschr. Nahrungsm. [3]) angeführten Beschlüsse, betreffend die schweflige Säure im Weine, gefafst. In dem Bericht wurden an der Hand von Versuchsmaterial hauptsächlich die beiden Fragen zu beantworten gesucht, wie weit die Behandlung des Weines mit schwefliger Säure gestattet werden müsse, um denselben genügend zu con-

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 32, 397—404. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 322—330. — [3]) Daselbst, S. 306.

serviren, und ferner, welcher Gehalt an freier und aldehydschwefliger Säure mit dem Weine ohne hygienische Bedenken genossen werden dürfe. Das verwendete Versuchsmaterial wurde aus folgenden Untersuchungen erhalten: 1. Bestimmung des Gehaltes der im Verkehre befindlichen Weine an freier und aldehydschwefliger Säure in möglichst vielen Fällen nach der Methode von Schmitt-Ripper [1]). 2. Versuche über die Veränderung der Gehaltsverhältnisse zwischen der freien und der gebundenen schwefligen Säure bei Wein im Faſs. 3. Versuche über die desinficirende Wirkung der freien und auch der aldehydschwefligen Säure im Weine. 4. Versuche über die Bindung der schwefligen Säure durch Aldehyd. 5. Versuche über die Beständigkeit der Bindung der aldehydschwefligen Säure gegenüber schwach salzsaurer Lösung. 6. Physiologische Versuche. 7. Versuche über die Frage: Wie viel schweflige Säure gelangt in den Wein beim Verbrennen gewisser Mengen Schwefel? 8. Nebenher wurde auch noch die Veränderung beobachtet, welche der Gehalt der geschwefelten Weine beim Erwärmen (Sterilisation) erleidet. — Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche sind übersichtlich zusammengestellt und müssen in der Originalmittheilung eingesehen werden. *Kb.*

E. Rieter. Ueber die Veränderungen der schwefligen Säure im Weine [2]). — Die gebundene schweflige Säure entsteht rasch und erreicht bald ein constantes Maximum; ist dieses eingetreten, so nehmen die freie schweflige Säure und damit die gesammte schweflige Säure ab. Bei neuer Schwefelung verhalten sich die Weine verschieden; einige nehmen an gebundener schwefliger Säure nicht zu, während bei anderen nach jedesmaliger Schwefelung ein zweites und drittes Maximum eintritt. Verfasser kommt daher zu der Anschauung, daſs schweflige Säure nicht allein an Aldehyd, sondern auch in anderer Form gebunden wird. Als weiteren Beweis dafür führt er an, daſs nach der Destillation von Wein im Destillat nicht die gleiche Menge aldehydschwefliger Säure vorhanden ist, wie vor der Destillation, und daſs beim Durchleiten von Luft durch Wein die gebundene schweflige Säure, sofern der Gehalt ein hoher ist, abnimmt. Bei wässerigen Lösungen aldehydschwefliger Säure tritt in beiden Fällen eine Verminderung nicht ein. *Smdt.*

E. Chuard und M. Jaccard. Veränderungen der schwefligen Säure im Weine [3]). — Die in Folge des Schwefelns von den

[1]) J. pr. Chem. [2] **46**, 428; JB. f. 1892, S. 2627. — [2]) Schweiz. Wochenschrift Pharm. **32**, 477—480. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 702—703.

Weinen aufgenommene schweflige Säure erleidet nach relativ kurzer Zeit und in verschiedener Richtung eine Umwandlung. Die Verfasser haben über den Werth dieser Umbildungen und die hierzu erforderliche Zeit Untersuchungen vorgenommen. Die vorerst gewonnenen Resultate lassen erkennen, dafs schon drei bis vier Monate nach dem Schwefeln der gröfste Theil der freien schwefligen Säure eliminirt bezw. oxydirt ist, während der Rest hauptsächlich als gebundene schweflige Säure (aldehydschweflige Säure) vorhanden ist, die indessen für den Geschmack nicht mehr wahrnehmbar ist und auch die Nachtheile, die der freien schwefligen Säure zukommen, nicht besitzt. *Kb.*

Scheurer-Kestner. Untersuchung über die chemische Wirkung des Abrastols auf den Wein[1]). — $\beta$-naphtol-$\alpha$-monosulfosaures Calcium, das von Dujardin-Beaumetz und Stackler[2]) hinsichtlich seiner therapeutischen Verwendbarkeit geprüft und *Asaprol* genannt wurde, ist von Ivar Bang unter dem Namen *Abrastol* zur Weinbehandlung behufs Klärung und Conservirung eingeführt worden. Sowohl vom hygienischen als vom praktischen Gesichtspunkte aus scheint das Abrastol ein vortheilhafter Ersatz für den Gyps zu sein, da wenige Centigramm desselben pro Liter Wein genügen, um sowohl eine spätere Gährung als auch das Umschlagen des Weines zu verhindern. Die Verwendung wurde indessen befürwortet und bekämpft, weshalb Verfasser prüfte, ob das dem Weine zugesetzte Abrastol eine tiefgehende Zersetzung erleidet, besonders ob sich freie Schwefelsäure bildet. Starke Säuren, wie Salzsäure, vermögen allerdings eine Zersetzung in $\beta$-Naphtol und Schwefelsäure zu bewirken, aber schwache Säuren, wie Wein- oder Aepfelsäure, veranlassen keine derartige Spaltung. Weinstein setzt sich mit Abrastol im Sinne folgender Gleichung um: $C_4H_4O_6HK + (C_{10}H_7O.SO_3)_2Ca = C_4H_4O_6Ca + C_{10}H_7O.SO_3K + C_{10}H_7O.SO_3H$. Die vom Calciumtartrat abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Baryumchlorid keine Fällung und enthält demnach keine freie Schwefelsäure. Desgleichen konnte auch in dem mit Albrastol versetzten Weine keine freie Schwefelsäure festgestellt werden. Die Gegenwart von Abrastol, das nach Sanglé-Ferrière[3]) selbst in den geringsten Mengen im Weine nachgewiesen werden kann, beeinträchtigt ferner in keiner Weise

[1]) Compt. rend. **118**, 74—76; Bull. soc. chim. [3] **11**, 76—81. — [2]) Compt. rend. **114**, 1027; JB. f. 1892, S. 2273; Compt. rend. **116**, 1477—1478. — [3]) JB. f. 1893, S. 2166; siehe auch diesen JB. unter Analyse organischer Stoffe.

weder die Bestimmung des Kaliumsulfats noch die anderer, dem Weine zugesetzten Substanzen. *Kb.*

A. Hilger. Ueber Kornfuselöl[1]). — Das Untersuchungsobject wurde den unteren Schichten eines Lutterbehälters entnommen und war eine bräunlichgelbe, ölartige Flüssigkeit von intensiv aromatischem Geruch. Beim Abkühlen erstarrte dieselbe zu einem gelben Krystallbrei von *Stearinsäure*, aufserdem konnten noch isolirt werden *Palmitin-*, *Caprin-*, *Laurinsäure*, ein normaler und ein secundärer *Nonylalkohol* nebst etwas *Glycerin*. Ferner ist noch ein Alkohol mit höherem Kohlenstoffgehalt gefunden worden, dessen Constitution jedoch noch nicht aufgeklärt ist. Derselbe destillirt bei 205 bis 210° unter 15 mm Druck und erstarrt zu einer grofsblätterigen Krystallmasse. Schmelzp. 25 bis 27°. Es konnten weder Acetyl- noch Benzoylderivate dargestellt werden. Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure oder mit Kaliumferricyanid entstand Palmitinsäure. Schliefslich wird noch angegeben, dafs das Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel bei den höheren Alkoholen der Methanreihe mit Erfolg verwendet werden kann. *Kb.*

A. Behr in Halle a. S. Behandlung der ungehopften Bierwürze unter Druck mit ozonhaltiger Prefsluft. D. R.-P. Nr. 75366[2]). — Die frisch gewonnene ungehopfte Bierwürze wird zum Zwecke der Verbesserung ihres Geruches und Geschmackes in einem geschlossenen Apparat zwei bis vier Stunden lang auf der Temperatur von 110 bis 130° erhalten und dabei fortwährend ozonhaltige Prefsluft durch dieselbe geleitet. *Sd.*

C. G. Bohm in Fredersdorf. Brauverfahren. D. R.-P. Nr. 77585[3]). — Um eine bessere Verzuckerung und eine bessere Ausnutzung des Materials zu erzielen, wird der auf der Verzuckerungstemperatur befindlichen bezw. in der Verzuckerung begriffenen Brauereimaische, welche aus im trockenen Zustande geschrotetem Darrmalz hergestellt ist, eine aus Grün- oder Schwelkmalz bereitete Malzmilch zugesetzt. *Sd.*

O. G. H. Schneider in Berlin. Verfahren zur Herstellung gehopfter Bierfarbe. D. R.-P. Nr. 74397[4]). — Malzauszug bezw. Würze wird mit Hopfen gekocht, eingedickt, bis zur Caramelisirung erhitzt, in steriler Würze bezw. Bier gelöst und zur Abscheidung der Eiweifsstoffe mit ozonisirter Luft behandelt. *Sd.*

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1 (5), 132—136; Ref.: Chem. Centr. 65. I, 981. — [2]) Patentbl. 15, 533. — [3]) Daselbst, S. 915. — [4]) Daselbst, S. 435.

## Aether und Ester.

M. Ekenberg. Eine einfache Methode zum Reinigen von käuflichem Aethyläther[1]). — Das Verfahren besteht darin, dafs man den käuflichen Aether, der meist Wasser, Alkohol und Oxydationsproducte enthält, mit 5 bis 10 Vol.-Proc. flüssigem Paraffin vom Siedepunkt über 300° mischt und nun bei 40 bis 50° destillirt. Die Verunreinigungen werden vom Paraffin zurückgehalten, aber durch Erhitzen auf 120° wieder abgegeben, so dafs es immer wieder verwendet werden kann. Auch zur Entfernung höher siedender Bestandtheile im Petroläther, leichten Benzinen, Aldehyd, Chloroform läfst sich das Verfahren anwenden. *Kb.*

N. Orlow. Zur Charakteristik des Aethyläthers[2]). — Wenn man zur Herstellung einer ätherischen Lösung der Schwefelsäure dem Aether die Säure zumischt, wie üblich beim Verdünnen der Säure mit Wasser, so findet heftiges Spritzen und sogar Explosion statt. Leicht und völlig gefahrlos läfst sich indessen diese Mischung herstellen, wenn man umgekehrt den Aether zur Säure giebt. — Zur Umwandlung des Aethers in Acetaldehyd leitet man bekanntlich die Aetherdämpfe durch eine auf 150° erhitzte Röhre. Weit einfacher läfst sich jedoch dieses Experiment nach der Mittheilung des Verfassers ausführen, wenn man in einem hohen Becherglase Aether über Wasser schichtet und dann mit einem glühenden Gegenstande, z. B. einer brennenden Papiros, über der Oberfläche der Flüssigkeit hin und her fährt. Es entwickelt sich dann sofort der scharfe, zu Thränen reizende Geruch des Acetaldehyds, ohne dafs ein Entzünden des Aethers veranlafst wird. *Kb.*

Julius Schuncke. Ueber die Löslichkeit des Aethyloxydes in Wasser und wässeriger Salzsäure[3]). — Die Untersuchung erstreckt sich auf die Löslichkeitsverhältnisse von Aethyloxyd in Wasser und von Wasser in Aethyloxyd einerseits und von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in Aethyloxyd und von Aethyloxyd in wässeriger Salzsäure andererseits, bei wechselnder Temperatur und wechselnder Concentration der Salzsäure. Die Resultate sind sowohl graphisch, als auch in verschiedenen Tabellen angegeben. a) *Aether in Wasser.* Bei 0° löst Wasser ca. ein Achtel seines Gewichtes vom Aether, während es bei 30° nur die Hälfte davon, also $^1/_{16}$, aufnimmt. Die Temperatur veranlasst demnach ganz wesentliche Veränderungen in der Löslichkeit. Die bei der Lösung

[1]) Chemikerzeit. 18, 1240. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 770—771. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 631—645.

eintretende Contraction beträgt im Mittel 1,5 Proc. und scheint von der Temperatur unabhängig zu sein. b) *Wasser im Aether.* 1 g Aether löst bei 10° im Mittel 0,027 02 g Wasser und bei 20° im Mittel 0,027 20 g Wasser. Die Löslichkeit von Wasser in Aether wird demnach durch Temperaturunterschiede nicht beeinflufst, da die constatirte Differenz in die Grenze der Beobachtungsfehler fällt. c) *Ueber die Absorption von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in wasserfreiem Aether.* Bei einer Temperatur von $T^0$ und mittlerem Barometerstande enthält 1 g Lösung an Chlorwasserstoff:

| $T^0$ | HCl g | $T^0$ | HCl g | $T^0$ | HCl g | $T^0$ | HCl g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| −9,2 | 0,3751 | + 0,4 | 0,3553 | +11 | 0,2980 | +21 | 0,2435 |
| −9 | 0,3749 | + 1 | 0,3520 | +12 | 0,2925 | +22 | 0,2381 |
| −8 | 0,3742 | + 2 | 0,3470 | +13 | 0,2871 | +23 | 0,2327 |
| −7 | 0,3732 | + 3 | 0,3420 | +14 | 0,2822 | +24 | 0,2273 |
| −6 | 0,3718 | + 4 | 0,3365 | +14,8 | 0,2773 | +25 | 0,2218 |
| −5 | 0,3700 | + 5 | 0,3310 | +15 | 0,2762 | +26 | 0,2164 |
| −4 | 0,3680 | + 6 | 0,3255 | +16 | 0,2707 | +27 | 0,2110 |
| −3 | 0,3658 | + 7 | 0,3200 | +17 | 0,2652 | +28 | 0,2056 |
| −2 | 0,3630 | + 8 | 0,3145 | +18 | 0,2600 | +29 | 0,2001 |
| −1 | 0,3600 | + 9 | 0,3090 | +19 | 0,2544 | +30 | 0,1947 |
| −0 | 0,3560 | +10 | 0,3035 | +20 | 0,2490 | | |

d) *Ueber die Löslichkeit von Aether in wässeriger Salzsäure.* Aus den tabellarisch und graphisch zusammengestellten Beobachtungen geht hervor, „dafs die Löslichkeit von Aether in wässeriger Salzsäure und in Wasser beinahe umgekehrt proportional der Temperatur ist, dafs sie aber nicht direct proportional ist dem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure, sondern viel rascher steigt als dieser“. Als Anhang sind Tabellen über das specifische Gewicht von wässeriger Salzsäure von verschiedener Concentration bei wechselnder Temperatur beigegeben. *Kb.*

Genvresse. Einwirkung von Brom auf die Aether in Gegenwart von Schwefel[1]). — Verfasser hat früher[2]) gefunden, dafs durch Einwirkung von Brom auf aliphatische Säuren in Gegenwart von Schwefel die bromirten Fettsäuren entstehen. In derselben Weise wurden nun die Aether, und zwar Aethyl- und Isoamyläther behandelt. Es wurden 250 g gewaschener und mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 888—891. — [2]) Daselbst [3] 7, 364; JB. f. 1892, S. 1658.

Natrium getrockneter Aether mit 15 g Schwefel gemischt und allmählich mit 620 g Brom versetzt. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung wurde filtrirt und destillirt, wobei *Aethylbromid*, gesättigte Bromwasserstoffsäure, und der bei 136° unter geringer Zersetzung siedende *Dibromaldehyd* erhalten wurden. Die Reaction verläuft demgemäfs nach folgender Gleichung: $(C_2H_5)_2O + 3 Br_2 = C_2H_2Br_2O + C_2H_5Br + 3 HBr$ und weiter $(C_2H_5)_2O + 2 HBr = 2 C_2H_5Br + H_2O$. Isoamyläther giebt bei gleicher Behandlung *Isoamylbromid* und den unter einem Drucke von 25 mm bei 105° siedenden *Monobromisovaleralaldehyd*, der sich nicht wie der Dibromaldehyd mit Wasser zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt. Es bilden sich also bei der Einwirkung von Brom auf Alkyloxyde in Gegenwart von Schwefel Alkylbromide und bromirte Aldehyde. Der Isoamyläther wurde mit weitaus besserem Erfolg als nach anderen Methoden durch Einwirkung von Amyljodid auf Amylalkohol dargestellt. Zu diesem Zwecke erhitzt man im geschlossenen Rohre 1 Thl. Jodid und 10 Thle. Alkohol auf 200°. $C_5H_{11}J + C_5H_{11}OH = HJ + (C_5H_{11})_2O$; $C_5H_{11}OH + HJ = H_2O + C_5H_{11}J$. Die Trennung beider Substanzen ist leicht. *Kb.*

Albert Colson. Ueber Cyanäther[1]). — In der Absicht, Tetracyanxylol, $C_6H_4[CH(CN)_2]_2$, darzustellen, liefs Verfasser im Sonnenlicht Chlorcyan auf mit Aether verdünntes p-Xylol einwirken. Das Resultat entsprach jedoch nicht den Erwartungen. Es hatten sich nach mehreren Wochen Ammonchlorid und Kohlendioxyd abgeschieden, $CN.Cl + 2 H_2O = NH_4Cl + CO_2$, während der Aether Salzsäure, unverändertes Xylol und *Urethan* enthielt. Letztere Substanz bildet sich stets bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Aether, was Verfasser constatirte durch Erhitzen beider Körper in trockenem Zustande auf 100°, eine Reaction, die auch früher schon von Gautier beobachtet wurde. Verfasser hat den Versuch wiederholt und mehrere Monate die ätherische Mischung dem Sonnenlichte ausgesetzt unter mehrmaligem Oeffnen des Gefäfses zur Entfernung des entstandenen Kohlendioxydes. Nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers wurde durch Destillation im Vacuum eine bei 80° siedende Flüssigkeit erhalten, die den *löslichen Cyanäther* darstellt. Dieser Aether siedet nach dem Trocknen mit Pottasche bei 129 bis 130° unter gewöhnlichem Druck, riecht ätherisch, schmeckt wie Alkohol und ist mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnifs mischbar. Aus der wässerigen Lösung wird der Aether durch Pottasche wieder ab-

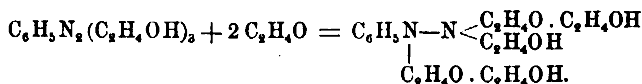
[1]) Compt. rend. 119, 1213—1215.

geschieden. Dichte bei 12° = 0,87. Die Zusammensetzung ist die des Nitrils der Aethylmilchsäure: $CH_3.CH(CN).OC_2H_5$. Indem Verfasser die Reaction während des Sommers von März bis October andauern liefs, erhielt er ein dem vorhergehenden ähnliches, aber in Wasser sehr wenig lösliches Product, den *unlöslichen Cyanäther*. Aus der Mischung von 1,5 Liter Aether und 100 g Chlorcyan, die auf sechs Gefäfse vertheilt war, wurden unter diesen Bedingungen 55 g des unlöslichen Cyanäthers erhalten. Derselbe siedet bei 131° unter einem Drucke von 765 mm, löst sich in Alkohol und Aether, riecht ätherisch und schmeckt wie Alkohol. Dichte bei 12° = 0,824. Nach der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung ist der unlösliche Aether dem löslichen isomer. Beide Aether sind sehr beständig; mit geschmolzenem Kaliumcarbonat erhitzt, zersetzen sich beide in Ammoniak. Bei der Einwirkung von Chlor entsteht $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$. Ferner liefert der unlösliche Aether bei der Behandlung mit Wasser bei 180° Krystalle des bei 63° schmelzenden Aethers des Milchsäureamides von Würtz. Diese Reactionen lassen erkennen, dafs die erwähnten Aether der Milchsäure näher stehen als der Hydroacrylsäure. Der lösliche Aether scheint ein Uebergangsproduct zu sein, denn in ätherischer Lösung mit Salzsäure auf 100° erhitzt, geht er in den unlöslichen Aether über. Verfasser beabsichtigt den löslichen Aether wieder herzustellen, da die Kälte für seine Entstehung günstig zu sein scheint. *Kb.*

E. Roithner. Zur Kenntnifs des Aethylenoxydes [1]). — Zwecks näheren Studiums der Constitution der additionellen Verbindungen des Aethylenoxydes hat Verfasser verschiedene solcher Verbindungen dargestellt. Alle diese Verbindungen lassen erkennen, dafs die Verkettung stets durch Sauerstoff oder Stickstoff, nie aber durch Kohlenstoff stattfindet. Das Aethylenoxyd wurde nach der Methode von Demole [2]) bereitet, aber nicht mit Calciumchlorid, sondern mit Natronkalk getrocknet, weil ersteres das Aethylenoxyd vollständig in Kalk und Chlorhydrin zersetzt, was durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde. *Aethylenoxyd und Jod.* Eine Jod-Jodkaliumlösung wird durch Aethylenoxyd entfärbt unter Bildung von Jodoform. *Aethylenoxyd und Piperidin.* Beim fünfstündigen Erhitzen beider Substanzen im geschlossenen Rohre auf 100° entsteht das von Ladenburg [3]) dargestellte *Oxyäthylpiperidin*, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2OH$, Siedep. 199°.

[1]) Monatsh. Chem. 15, 665—682. — [2]) Ann. Chem. 173, 125. — [3]) Ber. 14, 1877.

Das Chlorhydrat dieser Base schmilzt bei 120°. *Aethylenoxyd und Pyridin.* Bei der Vereinigung beider Substanzen in Gegenwart von Wasser bildet sich eine dunkelbraun gefärbte, harzartige Masse, aus der nichts isolirt werden konnte. Erhitzt man indessen Aethylenchlorhydrin mit Pyridin während 12 Stunden auf den Siedepunkt des ersteren, so erhält man das salzsaure Salz der gesuchten Verbindung, das sich nach dem Erkalten in grofsen Krystallen ausscheidet und ein bei 175° schmelzendes, gut krystallisirendes Platinsalz liefert. Mittelst Silberoxyd läfst sich die Base in Freiheit setzen, wodurch die Flüssigkeit stark alkalisch wird und ätzende Eigenschaften erlangt, beim Eindunsten im Vacuum tritt indessen wieder Verharzung ein. *Aethylenoxyd und Phenylhydrazin.* Das Product, das man beim fünfstündigen Erhitzen von molekularen Mengen beider Substanzen in geschlossenem Rohre auf 100° erhält, erstarrt noch nicht bei — 30° und destillirt bei 10 mm Druck zum gröfsten Theil bei 180 bis 187°, zum kleinsten Theile über 200°. Erstere Fraction bildet eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser ziemlich leicht lösliche, sehr dicke Flüssigkeit, deren Analysenresultate annähernd auf die Formel $C_6H_5N_2H_2 . C_2H_4OH$ stimmen. Im Gegensatz zu Balbiano [1]), der diese Verbindung ebenfalls darstellte, aber von deren Eigenschaften nur erwähnte, dafs sich dieselbe bei höherer Temperatur explosionsartig zersetze, konnte dies an der erwähnten Substanz nicht constatirt werden. Bei länger andauerndem Erhitzen bis nahe zur Siedetemperatur spaltet die Verbindung allmählich Wasser ab. Aber selbst unter Mitwirkung von wasserentziehenden Substanzen konnten keine krystallisirenden Verbindungen gewonnen werden, weshalb eine weitere Untersuchung dieses Körpers unterblieb. Erhitzt man 1 Mol. Phenylhydrazin mit 4 bis 5 Mol. Aethylenoxyd, so erhält man eine dicke Flüssigkeit, die in der Kälte ebenfalls nicht erstarrt und unter 10 mm Druck bei 230 bis 240° siedet, schwach gelblich gefärbt, geruchlos und in Wasser leicht löslich ist. Die Analysenresultate lassen erkennen, dafs alles Aethylenoxyd in Reaction getreten ist. Verfasser vermuthet, dafs aus dem intermediär entstehenden Trioxyäthylphenylhydrazin nach folgender Gleichung ein den Polyäthylenglycolen entsprechender Körper gebildet wird:

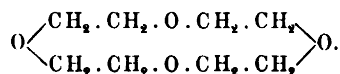


$$C_6H_5N_2(C_2H_4OH)_3 + 2\,C_2H_4O = C_6H_5N(C_2H_4O . C_2H_4OH)-N<\begin{matrix}C_2H_4O . C_2H_4OH\\ C_2H_4OH\end{matrix}$$

[1]) Gazz. chim. ital. 17, 240; JB. f. 1887, S. 1465.

Diese Ansicht stützt sich auf die bei der Spaltung des Productes mit Bromwasserstoffsäure erhaltenen Resultate. Wenn nämlich 3 g des Additionsproductes mit rauchender Bromwasserstoffsäure zehn Stunden lang erhitzt werden, so erhält man 6 g Aethylenbromid, während unter Abspaltung des gesammten zugeführten Aethylenoxydes 8,5 g erhalten werden sollten. Die fehlenden, noch an die Base gebundenen Antheile fanden sich jedoch in der Lösung vor, die beim Eindampfen ein Gemisch von Ammoniumbromid und dem Bromid einer weifsen, krystallinischen, mit Wasserdampf flüchtigen Base hinterliefs. Die Base schmilzt etwas über 100°, bildet ein schwer lösliches, krystallinisches Chlorplatinat und ist wahrscheinlich ein Derivat des Oxäthylanilins. Phenylhydrazin selbst wird bei längerem Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° quantitativ in Ammoniak und Anilin resp. Bromanilin gespalten. *Aethylenoxyd und Natriumäthylat.* Nach dem Erhitzen gleicher Moleküle Aethylenoxyd und Natriumalkoholat während fünf Stunden auf 100° im geschlossenen Rohre war alles Aethylenoxyd verbraucht. Die beim Eingiefsen der Reactionsmasse in Wasser sich abscheidende ölige Schicht liefs sich zwar im Vacuum destilliren, aber es gelang nicht, einen Körper mit constantem Siedepunkte zu isoliren. Concentrirte Jodwasserstoffsäure spaltet den Körper beim Erhitzen auf 100° in Jodäthyl und Aethylenjodid. Aus diesem Resultat folgert der Verfasser, dafs der neue Körper nicht durch Anlagerung von Kohlenstoff an Kohlenstoff entstanden ist, sondern ein den Polyäthylenalkoholen entsprechender Aethyläther ist. *Aethylenoxyd und Phenol.* Beide Substanzen in molekularen Mengen zehn Stunden auf 150° im geschlossenen Rohre erhitzt, geben ein dickflüssiges Product, das zum gröfsten Theil bei 237°, zum kleinsten Theil über 250° destillirt. Die erstere Fraction ist eine farblose, dickflüssige, in Wasser fast unlösliche, in Kalilauge lösliche Verbindung von brennendem Geschmack und schwachem phenolartigem Geruch. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht ein flüssiges Monacetin. Siedep. 241 bis 243°. Rauchende Bromwasserstoffsäure spaltet die Verbindung in Aethylenbromid, Phenol und wenig Bromphenol. Rauchende Jodwasserstoffsäure zersetzt dieselbe in Jodäthyl und Phenol. Diese Resultate lassen erkennen, dafs das Aethylenoxyd nur an den Sauerstoff des Phenols unter Bildung des *Phenylglycoläthers*, $C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . OH$, getreten ist. Derselbe Aether bildet sich auch bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Phenolnatrium. Durch Behandlung der Natriumverbindung des Aethers mit Aethyljodid entsteht der von Henry beschriebene *Phenylglycoläthyläther*,

$C_6H_5O . C_2H_4 . OC_2H_5$. *Zur Kenntnifs des polymeren Aethylenoxydes.* Die Polymerisation verläuft sehr viel rascher, als es von Wurtz [1]) angegeben wird, wenn man das Oxyd mit einem Tropfen Kalilauge mischt und dann auf 50 bis 60° erhitzt. Eine schwierigere Reinigung des erhaltenen Productes ist indessen ein Nachtheil der letzteren Methode. Die mit dem bei 56° schmelzenden Polymeren ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig und Benzol ergab so geringe Siedepunktserhöhung bezw. Gefrierpunktserniedrigung, dafs daraus ein Complex von $30 C_2H_4O$ abgeleitet werden müfste. Ferner ist in der concentrirten Eisessiglösung das Molekül kleiner als in der verdünnteren Lösung gefunden worden. In der benzolischen Lösung wurden diese Unregelmäfsigkeiten nicht beobachtet. Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid und Natriumamalgam wirken auf das Polymere nicht ein. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt es dagegen völlig in Jodäthyl. Permanganat oxydirt es in alkalischer Lösung zu Kohlen- und Oxalsäure. Die einzelnen $C_2H_4$-Gruppen sind also auch hier nur durch Sauerstoff mit einander verbunden, und zwar in ringförmiger Anordnung:




Die Anzahl der durch Sauerstoff verbundenen $C_2H_4$-Gruppen ist hingegen zur Zeit noch unbekannt. Versuche zur Condensation des Aethylenoxydes mit Jodäthyl, Chloroform, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Malonsäureester, Benzol waren von negativem Erfolge. *Kb.*

E. Paternò und V. Oliveri. Ueber ein Polymeres des Epichlorhydrins [2]). — Die Verfasser hofften analog der Entstehung der chlorirten, bromirten und jodirten Alkohole durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Aethylenoxyd zu dem fluorirten Alkohol $CH_2F . CH_2OH$ zu gelangen. Die Reaction verlief unter grofser Wärmeentwickelung. Es wurde von wässeriger Fluorwasserstoffsäure bedeutend mehr Aethylenoxyd absorbirt, als nach der Reactionsgleichung erforderlich wäre, aber trotzdem bildete sich kein Fluorhydrin. An Stelle von Aethylenoxyd wurde nun Epichlorhydrin verwendet. Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen ist ebenfalls sehr energisch und hält noch weiter an,

[1]) Ber. 10, 90; JB. f. 1876, S. 338; f. 1877, S. 522. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 305—309; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 226—228.

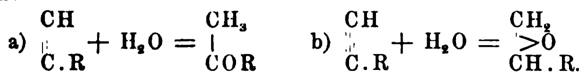
wenn auch viel mehr Epichlorhydrin eingetragen wird, als das Verhältnifs $C_3H_5ClO:HF$ erfordert. In einem Platingefäfs wurden 20 ccm concentrirter Fluorwasserstoffsäure allmählich mit 200 ccm Epichlorhydrin unter gutem Schütteln versetzt. Das erhaltene Product ist eine farblose, viscose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wurde mit Pottasche behandelt, gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, wobei im Destillat nur ein kleiner Theil von unzersetztem Chlorhydrin vorgefunden wurde. Der ölige Rückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Substanz zersetzt sich bei 300°, destillirt im Vacuum unter einem Drucke von 5 mm theilweise bei 200°, zersetzt sich aber auch hierbei stark. Da auf diesem Wege eine weitere Reinigung nicht durchführbar war, wurde die Substanz nur in Alkohol gelöst, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der auf 110° erhitzte Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dies gereinigte Product ist eine dickliche, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von beifsendem Geschmack, specifisch schwerer als Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol (benzina) und Essigsäure. Die Analysenresultate entsprechen der Zusammensetzung des Epichlorhydrins. Die Molekulargewichtsbestimmung in benzolischer Lösung nach der kryoskopischen Methode läfst trotz merkwürdiger Weise grofser Schwankungen bei verschiedenen Concentrationen erkennen, dafs es sich um ein polymeres Epichlorhydrin handelt. Weder Hydrazon noch Oxim konnten erhalten werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen hauptsächlich Kohlen- und Oxalsäure. Permanganat oxydirte es nur langsam, aber es war nicht möglich, die erhaltenen Producte zu prüfen. Acetanhydrid bei 200° und Acetylchlorid bei 100° gaben zwar Acetylderivate, aber sie konnten nicht rein erhalten werden. Beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser im geschlossenen Rohre auf 200° bildet sich eine halbfeste Masse, die an der Luft allmählich fester und in eine weifse, harzartige, unschmelzbare, geschmack- wie geruchlose Substanz umgewandelt wird. Diese letztere Substanz ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, sowie in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich und verbrennt auf dem Platinbleche ohne Rückstand. Beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Rohre destilliren theerartige Substanzen über, wie bei Holz. Nach der Analyse enthält die Verbindung: Cl = 3,38 Proc., C = 47,56 Proc., H = 8,70 Proc., O = 39,27 Proc. Der geringe Cl-Gehalt ist jedenfalls auf eine unvollständige Reaction zurückzuführen. Die Natur des letzteren Productes ist wegen der Aehnlichkeit mit der Cellulose merkwürdig. *Kb.*

E. Paternò. Ueber das Polymere des Epichlorhydrins [1]). — Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers [2]) hat Verfasser wiederholt, und zwar sowohl nach dem kryoskopischen Verfahren in Benzol und Essigsäure, als auch nach dem ebullioskopischen Verfahren in Benzol. Nach den dabei erhaltenen Werthen kommt dem Polymeren wahrscheinlich die Formel $(C_3H_5ClO)_4$ zu. An dem kryoskopischen Verhalten in benzolischer Lösung läfst sich weiterhin erkennen, dafs die Substanz die ausgeprägten Eigenschaften eines Alkohols zeigt, denn bei einer 2proc. Concentration berechnet sich das Molekulargewicht auf wenig mehr als 400, bei einer 35proc. Concentration erreicht es jedoch über 1000. Bezüglich der Constitution fügt Verfasser seinen früheren Mittheilungen hinzu, dafs das Chloratom des Polymeren sich ebenso reactionsfähig verhält, wie das des Epichlorhydrins. Bei der Einwirkung von 10proc. alkoholischem Kali scheidet sich Kaliumchlorid ab, während ein bei 250 bis 300° unter geringer Zersetzung destillirendes Oel in Lösung bleibt. Obwohl dieses Oel noch geringe Mengen von Chlor (1,47 Proc.) enthält, die es auch beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verliert, scheint es doch zweifellos ein *Oxyäthylderivat* zu sein. Eine Zeisel'sche Oxyäthylbestimmung ergab 52,68 Proc. $OC_2H_5$. Da jedoch wegen des Cl-Gehaltes der Substanz dem Jodsilber auch noch Chlorsilber beigemischt ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs es sich in der That um die Verbindung $C_{12}H_{20}(OC_2H_5)_4O_4$ handelt, für welche sich 44,11 Proc. $OC_2H_5$ berechnen. *Kb.*

A. Peratoner. Eigenthümliche Bildungsweise des Epiäthylins und einige Bemerkungen über den Acetoläther [3]). — Der Acetoläther, $CH_3.CO.CH_2.OC_2H_5$, wurde von Henry [4]) nach der Methode von Kutscheroff [5]) aus Propargyläther, $CH:C.CH_2.OC_2H_5$, durch Behandlung mit Quecksilberbromid und Wasser dargestellt. In Folge der hierbei zu überwindenden Schwierigkeiten schien es rathsam, die Methode von Erlenbach [6]) zu verwenden, nach der man bei der Spaltung des Oxyäthylacetessigesters, $CH_3CO.CH.OC_2H_5.COOC_2H_5$, mit Salzsäure den Acetoläther erhält. Die letztere Methode gab indessen wenig befriedigende Resultate, da die Salzsäure so schwer zu entfernen war. Verfasser kehrte deshalb zur Kutscheroff'schen Methode zurück, wobei einige inter-

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 541—544; Accad. dei Lincei Rend. [5] **3**, II, 278—281. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 36—44. — [4]) Compt. rend. **93**, 422; JB. f. 1881, S. 506. — [5]) Ber. **14**, 1540; **17**, 13; JB. f. 1881, S. 346; f. 1884, S. 518. — [6]) Ann. Chem. **269**, 22; JB. f. 1892, S. 1679.

essante Beobachtungen gemacht wurden. Der Propargyläther ist aus Tribromhydrin dargestellt worden mit 25 Proc. der theoretischen Ausbeute. Zur Hydratation wurde wie von Henry Quecksilberbromid verwendet. Merkwürdiger Weise entstand dabei aber kein Acetoläther, in einigen Fällen trat bei Anwesenheit von viel Quecksilberbromid sogar tiefgreifende Zersetzung des Productes ein, während doch nach Kutscheroff die Umwandlung der Acetylenverbindung in die Ketonverbindung fast quantitativ sein soll. So kommt die Mischung von 10 g Propargyläther und 30 g Wasser beim Versetzen mit 50 g Quecksilberbromid in heftiges Sieden, und das Product ist Alkohol und Harz. Verwendet man 10 g Aether, 50 g Wasser und nur 25 g Bromid und erhitzt auf dem Wasserbade, so erhält man beim Destilliren im Oelbade ein wässeriges Destillat, welches auf Zusatz von Pottasche ein Oel abscheidet, das die Zusammensetzung des Acetoläthers besitzt, wie dessen Siedep. 127 bis 130° zeigt. Dieser Substanz fehlen jedoch die anderen Eigenschaften des Acetoläthers, denn sie reducirt weder Fehling'sche Lösung, noch Silbersalze, sie kann auch nicht als ungesättigte Verbindung angesehen werden, da sie kein Brom addirt. Da ferner nach dem Ergebnifs einer Molekulargewichtsbestimmung auch kein Polymeres des Aethers vorliegt, so kann es sich nur um ein Isomeres des Acetoläthers handeln, was die weitere Untersuchung bestätigte. Die Substanz löst sich nämlich in Salzsäure mit grofser Wärmeentwickelung unter Bildung von *Aethylchlorhydrin*, $CH_2Cl.CHOH.CH_2OC_2H_5$, einem farblosen Oel, Siedep. 183°. Durch Behandlung mit *Kalilauge* entsteht daraus das *Epiäthylin* [1]), $CH_2.O.CH.CH_2OC_2H_5$, Siedep. 127 bis 130°. Hiermit war identisch das oben genannte Product, das aus der Einwirkung von Quecksilberbromid auf Propargyläther hervorging. Diese Art der Anlagerung von Wasser an Propargyläther ist bemerkenswerth, da sich gewöhnlich bei Acetylenderivaten der Wasserstoff nur an ein Kohlenstoffatom anlagert unter Bildung von Ketonen oder Aldehyden (a), während hier eine symmetrische Vertheilung des Wassers an beide Acetylenkohlenstoffatome (b) stattfand:



$$\text{a)}\ \begin{matrix}CH\\ \vdots\\ C.R\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ COR\end{matrix} \qquad \text{b)}\ \begin{matrix}CH\\ \vdots\\ C.R\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2\\ >O\\ CH.R.\end{matrix}$$

In der Meinung, dafs diese unregelmäfsige Hydratation vielleicht durch eine zu grofse Menge von Quecksilberbromid veranlafst

[1]) Ber. 5, 449; 18, 2287; JB. f. 1872, S. 331; f. 1885, S. 581.

würde, sind die Versuche mit wechselnden Mengen dieses Salzes wiederholt worden, jedoch ohne bessere Resultate. Mit frisch hergestelltem Quecksilberbromid konnte indessen kein Epiäthylin mehr erhalten werden, denn hierbei entstand immer Acetoläther, wobei die Menge des Quecksilberbromids ohne Einfluſs war. Da dies eigenthümliche Verhalten des Quecksilberbromids auf Verunreinigung zurückgeführt werden konnte, wurden die Versuche mit Präparaten verschiedener Herkunft, gemischt mit kleinen Mengen von Brom, Bromwasserstoff, Oxybromid, Quecksilber, Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Alkalibromid, wiederholt, aber stets wurde Acetoläther und nie Epiäthylin erhalten. Welche Ursache den sonderbaren Verlauf der Reaction bei anfänglich verwendetem Quecksilberbromid veranlaſste, konnte nicht erkannt werden. Die Herstellung des Acetoläthers gelingt am besten aus Propargyläther, wenn man denselben mit einer überschüssigen, wässerigen, kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung schüttelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Für 10 g Aether sind etwa $2^1/_2$ Liter nöthig. Der Niederschlag giebt bei der Destillation mit 5 proc. Salzsäure ein wässeriges Destillat, aus dem mit Soda der Aether abgeschieden wird. Siedep. 127 bis 130°. Der weiſse Niederschlag besteht aus $2\,C_5H_8O\,.\,3\,HgCl_2\,.\,3\,HgO$ und ist in seiner Zusammensetzung analog dem Product des Acetylens mit Quecksilberchlorid, $2\,C_2H_2\,.\,3\,HgCl_2\,.\,3\,HgO$. Der Acetoläther läſst sich auſser durch seine reducirende Eigenschaft gegenüber Metallsalzen noch durch seine Umwandlung in das von Erlenbach beschriebene Oxäthylmethylindol, seine Bisulfitverbindung und sein Oxim charakterisiren. Die *Bisulfitverbindung*, $C_5H_{10}O_2\,.\,NaHSO_3$, entsteht durch Fällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung, enthält kein Krystallwasser und zerflieſst nicht. Das *Oxim*, $C_5H_{10}O\,.\,NOH$, ist eine farblose, stark riechende, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit, die bei 188° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Verdünnte Salzsäure spaltet es beim Erwärmen. Verfasser hat zum Vergleich auch das Epiäthylin nach der Methode von Henry dargestellt und die physikalischen Eigenschaften bestimmt:

| | Siedepunkt | *D* 0° | *D* 99,97° |
|---|---|---|---|
| Acetoläther | 129° bei 759,5 mm | 0,9562 | 0,8497 |
| Epiäthylin von Henry | 128° bei 759,5 mm | 0,9646 | 0,8268 |
| Epiäthylin des Verfassers aus Propargyläther | 128° bei 761 mm | 0,9625 | 0,8287 |

*Kb.*

Adolfo Bartoli. Ueber die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur bei den zusammengesetzten Aethern[1]). — Verfasser hebt zunächst aus seinen früheren Untersuchungen die wichtigsten Thatsachen hervor und berichtet sodann über die Leitfähigkeit der Ester und der mit ihnen erhaltenen Lösungen anderer Substanzen. Es wurden geprüft: Methylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -valerat, -oxalat, -benzoat; Aethylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -isobutyrat, -valerat, -carbonat, -chlorocarbonat, -oxalat, -malonat, -succinat, -benzoat, -cinnamat, -nitrat; Propylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -valerat; Isobutylformiat, -acetat, -butyrat, -isobutyrat, -valerat, -benzoat, -nitrat; Amylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -valerat, -benzoat, -nitrat; Triacetin; Tristearin und aufserdem die Lösungen von 2 bis 20 Proc. Alkohol und 1 bis 10 Proc. einer aliphatischen Säure in Aethylacetat. Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche werden in folgenden Sätzen zusammengefafst: 1. Die Leitfähigkeit der Ester nimmt ab sowohl mit der Vergröfserung des Alkohol-, wie auch des Säureradicals. 2. Im Allgemeinen nimmt die Leitfähigkeit der Ester constant mit der Temperatur zu. Die Zunahme des Leitungsvermögens für einen Temperaturgrad ist relativ gröfser bei den Estern mit complexer Mol-Formel, als bei denen mit einfacher Mol-Formel; so ist die Zunahme sehr grofs bei Amylvalerat, -butyrat und Isobutylvalerat, dagegen sehr klein bei Methylformiat, Methylacetat und Aethylformiat. 3. Die bei einigen Estern beobachteten Unregelmäfsigkeiten sind auf Verunreinigungen mit Alkohol zurückzuführen. 4. Der Zusatz von 1 bis 20 Proc. irgend eines Alkohols verleiht der Lösung eine mit der Temperatur abnehmende Leitfähigkeit, während der Zusatz eines Phenols, Ketons, Anilins, Paraldehyds oder einer Säure das Leitungsvermögen derselben Ester mit wachsender Temperatur erhöht. *Kb.*

A. Guye und L. Chavanne. Ueber die Ester des activen Amylalkohols[2]). — Im Anschlufs an frühere Untersuchungen[3]) über das Rotationsvermögen der Ester haben die Verfasser weiterhin geprüft das Verhalten der Amylester der normalen Fettsäuren, und zwar von der Ameisensäure bis zur Nonylsäure und aufserdem der Laurin-, Palmitin- und Stearinsäure. Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten ist zu ersehen, dafs das Drehungsvermögen, wie erwartet wurde, durch ein einziges Maximum geht,

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 156—172. — [2]) Compt. rend. **119**, 906—909. — [3]) Daselbst **116**, 1454; JB. f. 1893, S. 45.

das beim Propionsäureester liegt, während das nach der Formel berechnete Asymmetrieproduct ein Maximum beim Amylacetat zeigt. *Kb.*

Ph. A. Guye. Das Drehungsvermögen der isomeren Ester in der Amylreihe[1]). — n-Butyl- und Isobutylvalerat wurden analog dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen von 25 g Baldriansäure mit 17 g n-Butyl- bezw. Isobutylalkohol und drei Tropfen Schwefelsäure. Die entstandenen Ester wurden mit Soda gewaschen, getrocknet und destillirt. *n-Butylvalerat.* Siedep. 170 bis 173° bei 727 mm B. Bei 17° $\alpha_D = + 8{,}18^0$ für $L = 1$ dcm, $d = 0{,}8598$; $[\alpha]_D = + 9{,}52^0$. *Isobutylvalerat.* Siedep. 161 bis 165°. Bei 17° $\alpha_D = + 7{,}86^0$ für $L = 1$ dcm; $d = 0{,}8556$; $[\alpha]_D = + 9{,}17^0$. Das Drehungsvermögen des ersteren ist demnach gröfser als bei letzterem. Amylbutyrat und -isobutyrat wurden wie die vorhergehenden Ester erhalten. *Amyl-n-butyrat.* Siedep. 173 bis 176°. Bei 17° $\alpha_D = + 2{,}39^0$ für $L = 1$ dcm; $d = 0{,}8632$; $[\alpha]_D = + 2{,}76^0$. *Amylisobutyrat.* Siedep. 168 bis 171°. Bei 20° $\alpha_D = + 2{,}62^0$ für $L = 1$ dcm; $d = 0{,}8569$; $[\alpha]_D = + 3{,}05^0$. Die Versuche lassen den Einflufs der n-Propyl- und Isopropylgruppe auf das Drehungsvermögen erkennen. Aus den Resultaten der Versuche geht hervor, dafs das Drehungsvermögen bei den untersuchten Derivaten durch die Propylgruppe mehr als durch die Isopropylgruppe und andererseits wieder durch die Isobutylgruppe mehr als durch die Butylgruppe beeinflufst wird. Die Resultate stimmen mit denjenigen von Freundler[2]) bei dem Weinsäureester und denjenigen von Frankland u. Gregor[3]) bei dem Glycerinäther überein. *Kb.*

G. Bertoni. Darstellung des Salpetersäuremethylesters[4]). — Zu 160 g trockenem, fein gepulvertem Ammoniumnitrat, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, giebt man eine Mischung von 100 g reinem Methylalkohol und 100 g Schwefelsäure. Hierauf stellt man die Retorte in 100° warmes Wasser (Flamme gelöscht). Nach der alsbald eintretenden Reaction destillirt der Ester farblos über. Derselbe wird mit Wasser gewaschen und mit Calciumnitrat getrocknet. Es ist zu beachten, dafs die Erwärmung des Reactionsgemisches rasch erfolgt, um die sonst unvermeidlich eintretenden Nebenreactionen zu verhindern. Auf diese Weise ist die Darstellung des Esters gefahrlos. *Kb.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1110—1112. — [2]) Daselbst, S. 366. — [3]) Chem. Soc. J. 63, S. 1415; JB. f. 1893, S. 42, 742. — [4]) Boll. chim. farm. 33, 33; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 623—624.

Aetherschwefelsäuren mittelst Schwefelsäureanhydrid. D. R.-P. Nr. 77278[1]). — Auf die in wenig Schwefelsäure gelösten Alkohole läfst man Schwefeltrioxyd in Form rauchender Schwefelsäure unter fortwährendem Kühlen längere Zeit einwirken. *Sd.*

J. Cavalier. Ueber Monoäthylphosphorsäure[2]). — Monoäthylphosphorsäure, $PO_4C_2H_5H_2$, liefert zwei Reihen von Salzen, von denen die der Formel $PO_4C_2H_5M_2$ bereits durch Pelouze und Church dargestellt wurden, die der Formel $PO_4C_2H_5HM$ durch den Verfasser beschrieben werden. Die Messungen der Sättigungswärme dieser Säure mit Alkalien und Baryt zeigt, dafs, wie die Phosphorsäuren selbst, dieser Körper zwei verschiedene „Säurefunctionen" hat, d. h. es wird bei dem Ersatz des zweiten Wasserstoffatoms durch Metall eine andere, geringere Wärmemenge erzeugt als bei dem des ersten. Die entbundenen Wärmemengen werden so gemessen, dafs 1 Mol. der Säure in 4 Litern Wasser gelöst und successive 3 Mol. Alkali — pro Molekül auf 2 Liter Wasser gelöst — zugefügt werden. Bei Baryt kamen 1 Mol. $Ba(OH)_2$ auf 12 Liter Wasser und 2 Mol. Säure auf 8 Liter Wasser:

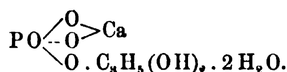
| | NaOH | KOH | $NH_4OH$ | $Ba(OH)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Erstes Molekül . . . | 15,59 | 15,73 | 14,44 | 16,30 × 2 |
| Zweites „ . . . | 13,80 | 13,61 | 12,03 | 13,88 × 2 |
| Drittes „ . . . | 0,86 | 0,85 | 0,53 | 0,18 × 2 |

Die Sättigungsstufen können durch verschiedene Indicatoren erkannt werden. 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Alkali ist gegen Methylorange, 1 Mol. Säure auf 2 Mol. Alkali gegen Phenolphtaleïn neutral. Die Salze $PO_4C_2H_5HM$ wurden mit Methylorange als Indicator dargestellt. Es werden die Salze von Na, K, $NH_4$, Ba, Sr und Ca beschrieben. Bei 300° liefern diese unter Alkoholverlust Pyrophosphate. Es wird hervorgehoben, dafs das saure Calciumsalz durch Wasser selbst in der Siedehitze keine freie Säure und unlösliches Neutralsalz liefert, wie das entsprechende Phosphat. *Btz.*

L. Portes und G. Prunier. Ueber Calciumglycerinphosphat und eine praktische Methode zur Darstellung desselben[3]). — Nach einer kurzen Einleitung über die Geschichte der Glycerinphosphorsäure geben die Verfasser eine Darstellungsweise, die weniger

[1]) Patentbl. 15, 858. — [2]) Compt. rend. 118, 1275—1277. — [3]) J. Pharm. Chim. 29, 393—396.

kostspielig sein soll als andere. Ein Gemenge von 3 kg 60 proc. Phosphorsäure und 3,6 kg reinem Glycerin wird hinter einander sechs Tage auf 100 bis 110° erhitzt, wobei man drei- bis viermal am Tage umschüttelt. Die Masse beginnt am Ende des zweiten Tages sich zu färben und Dämpfe abzugeben, am fünften Tage ist sie braun und hört auf zu rauchen, am siebenten Tage läfst man sie abkühlen und erhält alsdann ein viscoses und durchsichtiges Product. Nach vollständiger Abkühlung sättigt man mit Kalkmilch, die durch Aufschlämmen von 500 g gefälltem Calciumcarbonat in 2 kg Wasser hergestellt wird. Die erhaltene Mischung läfst man zwei bis drei Tage absitzen, fügt dann abermals von der wie oben hergestellten Kalkmilch hinzu und fährt in dieser Weise fort, bis eben der gröfste Theil der Säure gesättigt ist, wozu etwa zwei Tage nöthig sind. Hierauf filtrirt man, sättigt das Filtrat scharf mit Kalkmilch und gelöschtem Kalk, filtrirt wieder und fällt nun mit 90 proc. Alkohol. Der Niederschlag setzt sich rasch ab, man decantirt nach einer Stunde, saugt ab und trocknet denselben völlig an der Luft. Alsdann löst man denselben in kaltem Wasser, filtrirt und verdampft bei sehr niedriger Temperatur. Das so erhaltene Salz ist ein weifses, krystallinisches Pulver, löslich in 15 Thln. kaltem Wasser, beinahe unlöslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Mit Ammonmolydat giebt es kaum die bekannte Phosphorsäurereaction, nach dem Calciniren und Lösen in viel Salpetersäure entsteht indessen ein reichlicher krystallinischer Niederschlag. Nach der Analyse enthält das bei 110° getrocknete Salz 2 Mol. Wasser. Verfasser giebt dem Salz die folgende Constitutionsformel:




*Kb.*

A. Petit und M. Polonowsky. Zur Kenntnifs und Prüfung der glycerinphosphorsauren Salze [1]). — Die Glycerinphosphorsäure, die nach Gobley ein Bestandtheil des Lecithins ist und in verschiedenen Geweben des Thier- und Pflanzenreiches vorkommt, wurde von Pelouze durch directe Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Glycerin synthetisch dargestellt. Die Verfasser haben an Stelle des Pentoxydes die Metaphosphorsäure verwendet und damit eine bedeutend bessere Ausbeute erzielt. Behufs Darstellung der Säure fügt man 1 kg wasserfreie Metaphosphorsäure in kleinen Portionen zu 1 kg vorgewärmtem, möglichst concentrirtem Glycerin,

[1]) Chemikerzeit. **18**, 1192—1193; J. Pharm. Chim. **30**, 193—199.

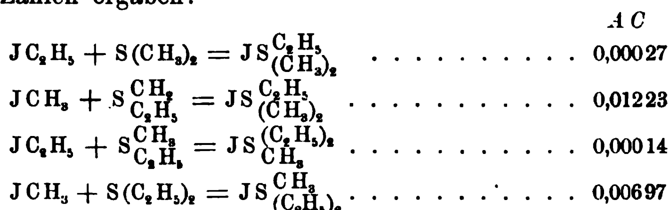
erwärmt nach eingetrockneter Lösung einige Stunden im Oelbade und giefst nun die warme, zähflüssige Masse in kaltes Wasser. Die Lösung wird hierauf mit Kalkmilch bezw. Barytwasser übersättigt, filtrirt und das Filtrat vom überschüssigen Kalk oder Baryt durch Kohlensäure befreit. Die filtrirte Flüssigkeit wird jetzt auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit hochprocentigem Alkohol so lange gewaschen, bis kein Glycerin im Filtrate mehr nachweisbar ist. Das erhaltene Calcium- bezw. Baryumglycerophosphat dient zur Darstellung anderer Salze. Die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_7O_3 . PO(OH)_2$, ist eine zweibasische Säure und bildet dementsprechend zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren in Wasser meist sehr leicht, die neutralen hingegen viel schwieriger löslich sind und meist alkalisch reagiren. Die freie Säure ist ziemlich unbeständig, beim Eindampfen ihrer Lösung tritt Spaltung in Glycerin und Phosphorsäure ein. Analog verhalten sich die Salze beim Eindampfen mit Mineralsäuren. Alkalien verändern sie indessen beim Kochen nur wenig. Die sauren Salze sind im Vergleich zu den neutralen, welche eine Temperatur von 120 bis 130° vertragen, weniger beständig. Von den Eigenschaften der Glycerophosphate sind hervorzuheben: 1. Die Fällbarkeit sämmtlicher Salze mit Bleiacetat. Der Niederschlag ist in Essig schwer, in Salpetersäure oder Ammonacetat leicht löslich. 2. Das Ausbleiben der speciellen Reactionen der Phosphorsäure, wie mit Magnesiamixtur, Molybdänsäure, Uranylacetat. 3. Der Krystallwassergehalt der meisten Salze. Das letzte Molekül Krystallwasser läfst sich bei einigen Salzen erst bei 160 bis 170° entfernen. 4. Die Ueberführung der Alkali- und Erdalkalisalze durch Glühen in die entsprechenden Pyrophosphate, analog den secundären Orthophosphaten. Die Salze der Sesquioxyde liefern hierbei $M_2O_3 . P_2O_5$. Mittelst dieser Reaction läfst sich die Reinheit des angewandten Glycerophosphates beurtheilen, da man die erhaltenen Pyrophosphate in Orthophosphate umwandeln und in letzteren die Phosphorsäure wie üblich bestimmen kann. 5. Der vorzügliche Nährboden, den sämmtliche Glycerophosphatlösungen für Bacterien und Pilze bilden. Deshalb können solche Lösungen ohne vorausgegangene Sterilisation nicht lange aufbewahrt werden. Die Prüfung der Salze erstreckt sich zunächst auf einen Vergleich mit den dem reinen Salz zukommenden Eigenschaften in chemischer und physikalischer Hinsicht. Zu diesem Zweck ist in der Abhandlung eine tabellarische Zusammenstellung der Merkmale, Eigenschaften und Reactionen des Calcium-, Strontium-, Ferro-, Lithium- und Natriumglycerophosphates angegeben,

auf die jedoch an dieser Stelle nur verwiesen werden kann. Weiterhin ist die Bestimmung der Feuchtigkeit, des Glührückstandes und der Phosphorsäure vorzunehmen. Auch hier muſs bezüglich der bei den einzelnen Bestimmungen einzuhaltenden Bedingungen auf das Original verwiesen werden. *Kb.*

---

## Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

G. Carrara. Die Affinitätscoëfficienten der Alkylsulfide für die Alkyljodide [1]. — Es wurde die Reactionsgeschwindigkeit in folgenden vier Gleichungen bestimmt, wobei sich die nachstehenden Zahlen ergaben:



| | $AC$ |
|---|---|
| $JC_2H_5 + S(CH_3)_2 = JS{C_2H_5 \atop (CH_3)_2}$ | 0,00027 |
| $JCH_3 + S{CH_3 \atop C_2H_5} = JS{C_2H_5 \atop (CH_3)_2}$ | 0,01223 |
| $JC_2H_5 + S{CH_3 \atop C_2H_5} = JS{(C_2H_5)_2 \atop CH_3}$ | 0,00014 |
| $JCH_3 + S(C_2H_5)_2 = JS{CH_3 \atop (C_2H_5)_2}$ | 0,00697 |

Die Berechnung geschieht nach der bekannten Gleichung der bimolekularen Reaction: $\frac{1}{t} = \frac{x}{A - x} = AC$. Die gröſste Schnelligkeit der Bildung findet da statt, wo Methyljodid sich in Reaction befindet. *L. H.*

J. Finkh. Ueber Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide [2]. — Amylsulfid, Aethylsulfid, Methylsulfid wurden ungefähr sechs bis acht Stunden mit Kupferpulver auf 260 bis 300° erhitzt. Die Sulfide geben ihren ursprünglichen Geruch ab, bezw. derselbe wird ätherisch, ohne daſs sie scheinbar erheblich zersetzt werden. Es scheint, daſs der widerwärtige Geruch in kleinen Mengen eingemischten fremden Stoffen zukommt. Aethylmercaptan verliert seinen Geruch beim Erhitzen mit Kupferpulver, allerdings unter beträchtlicher Zersetzung. *L. H.*

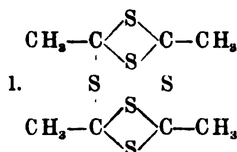
John J. Abel. Ueber das Vorkommen von Aethylsulfid im Hundeharn, über das Verhalten seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen Oxydationsmittel und über einige Reactionen zur Auffindung der Alkylsulfide [3]. — Hundeharn entwickelt mit

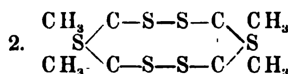
---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 68—75. — [2]) Ber. **27**, 1239—1241. — [3]) Zeitschrift physiol. Chem. **20**, 253—279.

Kalkmilch oder freien Alkalien einen flüchtigen, penetrant riechenden, schwefelhaltigen Körper. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung tritt der intensive Geruch der Alkylsulfide, speciell des Aethylsulfids, auf. Oxydation des Körpers mit Permanganat liefert Essig- und Schwefelsäure; mit Quecksilberchlorid giebt derselbe eine Doppelverbindung, welche gleiche Eigenschaften hat, wie $(C_2H_5)_2S \,.\, HgCl_2$. Brom und Jod liefern Additionsproducte. Nitroschwefelsäure erzeugt in der Schwefelsäurelösung eine tiefgrüne Färbung. Der Körper ist Aethylsulfid. *L. H.*

P. Candiani. Ueber Aethenyltrisulfid [1]. — Die Verbindung wurde dadurch hergestellt, dafs Bromdämpfe bei gewöhnlicher Temperatur auf Thioessigsäure einwirken, so lange, bis die Flüssigkeit fest geworden war. Bei längerer Einwirkung der Bromdämpfe wird die Masse braun, es bilden sich harzartige Producte. Zur Reinigung wird die Masse zwischen Fliefspapier getrocknet und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_4H_6S_3$. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode mit Benzol als Lösungsmittel ergab, dafs die Formel verdoppelt werden mufs: $C_8H_{12}S_6$. Eine Bestimmung in Eisessig ergab ein übereinstimmendes Resultat. Demnach ist das von Bongartz beschriebene Aethenyltrisulfid nicht das wahre Trisulfid des Aethenyls, sondern ein Polymeres davon. Demselben kommt wahrscheinlich eine der folgenden Formeln zu:

1. 


2. 


Die Atomrefraction ist, wenn für Kohlenstoff $n = 5$; $n^2 = 2,48$ und für Wasserstoff $n = 1,3$; $n^2 = 1,04$ gesetzt wird: $n = 13,58$; $n^2 = 7,53$. Die Reaction zwischen Brom und Thioessigsäure nimmt einen anderen Verlauf, wenn in Lösungen von absolutem Aether gearbeitet wird. Es entstehen dann leicht zersetzbare bromirte Producte. *L. H.*

O. Helmers in Hamburg. Verfahren zur Trennung des neutralisirten, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle erhaltenen Gemisches von sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen in sulfonsaure und sulfonartige Verbindungen unter gleichzeitiger Abscheidung der anorganischen Salze.

[1] Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 339—344.

D. R.-P. Nr. 76128[1]). — Die sulfonirten Producte werden zunächst durch Behandeln mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform von den anorganischen Salzen getrennt und das Lösungsmittel wieder abdestillirt. Der Rückstand wird dann zur Gewinnung der in Wasser leicht löslichen sulfonsauren Salze mit Alkohol extrahirt, worauf die in Wasser unlöslichen Sulfone mit Chloroform ausgezogen werden. *Sd.*

## Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

F. Stohmann. Calorimetrische Untersuchungen. XXX. Abhandlung. „Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren“ von F. Stohmann, Cl. Kleber, H. Langbein und P. Offenhauer; im Auszuge aus den Ber. d. kgl. sächs. Ges. der Wissenschaften, math.-phys. Classe 1893, S. 604, von dem Verfasser mitgetheilt[2]). — Es erwies sich aus verschiedenen Gründen als nöthig, die seiner Zeit[3]) durch Verbrennen der Silbersalze mit Kaliumchlorat ermittelten Wärmewerthe aliphatischer Säuren nach der Berthelot'schen Methode — Verbrennen in comprimirtem Sauerstoff — zu controliren. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dafs die nach der Kaliumchloratmethode gewonnenen Resultate um etwa 2 Proc. zu tief liegen, dafs ferner neuere Bestimmungen mit der Berthelot'schen Bombe die Werthe der Laurin-, Pyridin-, Ameisen- und Essigsäure gegen die früher ermittelten Unterschiede zeigten und dafs schliefslich für den jedesmaligen Zuwachs von $CH_2$ innerhalb der homologen Reihen der einbasischen Säuren eine von den neueren Bestimmungen verschiedene Zahl gefunden worden war. Für die Untersuchung erwies sich aufser der Berthelot'schen Bombe der wesentlich billigere Apparat von Mahler als sehr geeignet, in welchem das Platinfutter des ersteren durch emaillirtes Eisen ersetzt ist. Der Wasserwerth des Apparates wurde durch Verbrennung von Substanzen mit bekannter Verbrennungswärme — als Aichsubstanzen dienten Hippursäure, Campher, Rohrzucker, Benzoësäure — ermittelt und durch Vergleich einiger Resultate mit den in der Berthelot'schen Bombe erhaltenen, sowie durch Berechnung mit Hülfe der specifischen Wärme der Bestandtheile des Apparates controlirt. A. Folgende *einbasische, gesättigte, aliphatische Säuren* wurden gemessen: *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, n-Valerian-*

[1]) Patentbl. 15, 700. — [2]) J. pr. Chem. [N. F.] 49, 99—129. — [3]) Daselbst [N. F.] 32, 407; vgl. JB. f. 1884, S. 162 f.

*säure*, *i-Butylessigsäure*, *Diäthylessigsäure*, *Aethylpropylessigsäure*, *Dipropylessigsäure*, *Heptylessigsäure*, *n-Caprinsäure*, *Undecylsäure*, *Laurinsäure*, *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Arachinsäure*, *Behensäure*. Um vergleichbare Resultate zu haben, werden die unter Berücksichtigung der Schmelzwärmen für den festen, wie für den flüssigen Zustand berechneten Daten gegeben. Wenn man von dem anormalen Verhalten der Ameisensäure absieht, so ergiebt sich, dafs einem Zuwachs von $CH_2$ im Mittel ein Increment von 156,58 Cal. entspricht, wesentlich unabhängig davon, ob die Glieder der Reihe normale oder secundäre Säuren sind. Die aus dem Mittelwerth 156,58 Cal. zurückberechneten Wärmewerthe stimmen mit den gefundenen ausgezeichnet überein. Dafs die Ameisensäure den übrigen Gliedern der Reihe „thermisch nicht homolog" ist, wird durch einen auch aus Leitfähigkeitsmessungen, sowie aus der Gröfse der katalytisch beschleunigenden Wirkung zu schliefsenden, im Vergleich zur Essigsäure erheblich höheren Energiegehalt dieser Säure erklärt. B. I. Zum Studium der *alkylsubstituirten Malonsäuren* wurden folgende Substanzen zum Theil neu untersucht: *Malonsäure*, *Methylmalonsäure*, *Aethylmalonsäure*, *Dimethylmalonsäure*, *Methyläthylmalonsäure*, *Isopropylmalonsäure*, *Propylmalonsäure*, *Diäthylmalonsäure*, *Aethylpropylmalonsäure*, *Dipropylmalonsäure*, *Heptylmalonsäure*, *Octylmalonsäure*, *Cetylmalonsäure*. Das Mittel der Incremente für $CH_2$ beträgt 156,275 Cal. Indessen zeigt dieser Werth einen bestimmten Gang, dergestalt, dafs die Werthe für die Säuren bis zu 6 At. Kohlenstoff unter dem Mittelwerth, die für die folgenden über dem Mittelwerth liegen. Für die früheren Abhandlungen [1]) entnommenen Werthe der normalen zweibasischen Säuren ergiebt sich thermische Homologie nur in so weit, als man Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl unter sich und andererseits Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl mit einander vergleicht. Die ersten Glieder der Reihe — Oxalsäure zu Malonsäure zu Bernsteinsäure — zeigen dem Verhältnifs der Ameisensäure zur Essigsäure entsprechend ein ihrer verschiedenen Stärke gemäfs abweichendes Verhalten. Für verschiedene Isomere in der Reihe der zweibasischen Säuren erweist sich folgende Regel als gültig: „Der Wärmewerth von isomeren Malonsäurederivaten liegt immer höher, als der von ihnen isomeren Bernsteinsäurederivaten und es liegt ferner der Werth der Bernsteinsäurederivate höher, als derjenige isomerer

[1]) J. pr. Chem. [N. F.] 40, 202; 45, 475; 46, 530; JB. f. 1889, S. 249 ff.; f. 1892, S. 369 ff., 379 ff., 1961.

normaler Säuren." Combinirt man diese Regel mit früheren Beobachtungen, sowie mit der durchweg bestätigten Gesetzmäfsigkeit, dafs die Verschiedenheiten im elektrischen Leitvermögen sich in demselben Sinne bewegen wie die Wärmewerthe — eine Tabelle über Isomere von der Bruttoformel $C_4H_6O_4$ bis $C_{10}H_{18}O_4$ bringt dies zum Ausdruck —, so ergiebt sich der folgende Schlufs: „Die Gesammtenergie der organischen Verbindungen, welche wir durch Ermittelung des Wärmewerthes messen, setzt sich aus zwei Theilen zusammen. Der gröfste Theil der vorhandenen Energie ist von der Zahl und der Eigenthümlichkeit der das Molekül zusammensetzenden Atome abhängig und dieser Theil bildet bei isomeren Verbindungen eine unveränderliche Gröfse und erfährt in thermisch homologen Reihen einen constanten Zuwachs. Der kleinere Theil, welcher bei Isomeren eine veränderliche Gröfse bildet, bedingt dagegen die genaueren Eigenschaften der Moleküle. Derselbe äufsert sich in der chemischen Energie, im Refractionsvermögen, im specifischen Gewicht, im Molekularvolumen, im Schmelzpunkt, in dem mehr oder weniger labilen oder stabilen Zustand des ganzen Moleküls." Zur Feststellung der Beziehungen der Kohlenwasserstoffe zu den einbasischen Säuren und der einbasischen zu den zweibasischen Säuren, also zur Ermittelung des Wärmewerthes der Reaction: –H + COOH, war es nöthig, die Wärmewerthe der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe in festem Zustande zu kennen. Diese sind theils — *Methan* bis *Hexan* — schon bekannt, theils — *Hexadekan*, *Eikosan* — werden sie neu ermittelt, theils werden sie unter Annahme thermischer Homologie mit Hülfe des Differenzwerthes 156,6 für $CH_2$ berechnet. Soweit der Vergleich möglich ist, stimmen die berechneten mit den gefundenen Zahlen sehr gut, wodurch gleichzeitig die Richtigkeit obiger Annahme erwiesen ist. Die erhaltenen Resultate fafst der Verfasser in folgende Regeln zusammen: 1. Der Reaction –H + COOH entspricht keine unveränderliche Wärmetönung. 2. Bei der Bildung der festen, einbasischen, gesättigten Säuren aus den festen Kohlenwasserstoffen findet ohne Ausnahme ein Energieverlust statt, der innerhalb der Grenzen 2,4 Cal. bis 4,4 Cal. schwankt. 3. Bei dem Uebergange der festen einbasischen, gesättigten Säuren zu den Malonsäuren ist die Wärmetönung gleich Null. 4. Bei dem Uebergange der Ameisensäure zur Oxalsäure, sowie bei dem Uebergange der Essigsäure zur Malonsäure findet ein Zuwachs im Energiegehalt im Betrage von 0,6 Cal. bis 0,8 Cal. statt. 5. Bei dem Uebergange der einbasischen, festen Säuren zu den normalen zweibasischen Säuren findet, mit Ausnahme der Oxalsäure und

Malonsäure, regelmäfsiger Energieverlust statt. Derselbe beträgt bei der Gruppe mit gerader Kohlenstoffatomanzahl 5,1 Cal. bis 8,3 Cal., bei der Gruppe mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl 3,3 Cal. bis 5,4 Cal. 6. In der Bernsteinsäurereihe erfolgt der Uebergang von den einbasischen, festen Säuren regelmäfsig mit Energieverlust im Betrage von 2,7 Cal. bis 7,2 Cal. — II. Von *sonstigen Malonsäuren* wurden die *Allylmalonsäure* — Wärmewerth 638,1 Cal. — und die *Benzylmalonsäure* — Wärmewerth für const. Vol. 1085,6; für const. Druck 1085,9; Bildungswärme 199,1 — gemessen. Vergleicht man den Werth der Allylmalonsäure mit dem der Propylmalonsäure, so ergiebt sich für die Reduction der Doppelbildung ein Energiezuwachs von 36,9 Cal. — C. Von *dreibasischen Säuren* wurde nur die *Tricarballylsäure* untersucht. Wärmewerth für const. Vol. 516,9 Cal.; für const. Druck 516,3 Cal.; Bildungswärme 323,7 Cal. Bei dem stufenweisen Uebergange von Propan bis zur Tricarballylsäure erfolgt demnach die nachstehende Wärmetönung: Propan: 523,0 Cal. (Diff. — 3,4 Cal.); Buttersäure: 520,4 Cal. (Diff. — 5,4 Cal.); Glutarsäure: 515,0 Cal. (Diff. + 1,3 Cal.); Tricarballylsäure: 516,3 Cal. Dem Uebergange von Tricarballylsäure in Citronensäure entspricht eine Wärmetönung von — 42,7 Cal. *Btz.*

G. Massol. Thermische Untersuchungen der organischen Säuren und besonders der Säuren der Oxalsäurereihe [1]). — Uebersichtliche Zusammenfassung der Arbeiten des Verfassers auf diesem Gebiete, über welche in den früheren Jahrgängen bereits einzeln berichtet worden ist. Es genügt daher, auf diese Referate zu verweisen [2]). *Kp.*

W. v. Miller und J. Hofer. Ueber Elektrolyse einiger substituirter organischer Säuren [3]). — Crum Brown und Walker [4]) haben gezeigt, dafs bei der Elektrolyse der Alkalisalze zweibasischer Estersäuren in concentrirter Lösung bei grofser Stromdichte an der Anode das negative Ion nach Abspaltung von Kohlensäure sich zum Ester einer zweibasischen Säure condensirt. So entsteht z. B. bei der Elektrolyse von Kaliumäthylmalonat $KO-CO-CH_2-COOC_2H_5$ durch Vereinigung zweier Reste $CH_2-COOC_2H_5$ Bernsteinsäurediäthylester. Anders verhalten sich, wie die Verfasser fanden, die Hydroxysäuren, indem selbst bei starker Concentration der Elektrolyten der elektrolytische Säurerest der Oxydation an-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 1, 145—227. — [2]) Vgl. JB. f. 1889, S. 2603; f. 1890, S. 270, 271, 1392, 1393; f. 1891, S. 244, 246—248, 1628 f.; f. 1892, S. 343, 344; f. 1893, S. 129. — [3]) Ber. 27, 461—470. — [4]) JB. f. 1893, S. 743.

heimfällt. Die α-Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde oder Ketone, die noch wenig studirten β-Oxysäuren verschiedene Producte. Die Versuche, welche von J. Moog[1]), B. Fraafs[2]) und Reindel ausgeführt wurden, ergaben im Einzelnen Folgendes[3]): Der angewendete Apparat, welcher von dem Elektrolyten in continuirlichem Strome durchflossen wurde, ist eingehend beschrieben und abgebildet. *Glycolsaures Alkali* gab in sehr concentrirter Lösung fast nur Formaldehyd neben etwas Ameisensäure; mit steigender Verdünnung nimmt der Formaldehyd ab, an dessen Stelle Kohlenoxyd auftritt. Auch *Methylglycolsäure* verhält sich ebenso; sie lieferte am positiven Pol Formaldehyd, Ameisensäure und anscheinend ganz geringe Mengen von Methylalkohol. Gewöhnliche Milchsäure liefert, wie schon Kolbe fand, Kohlensäure und Acetaldehyd; wird der + Pol etwas alkalisch gehalten, so tritt an Stelle von Acetaldehyd Aldol und Crotonaldehyd auf. *Fleischmilchsäure* gab Kohlensäure und Acetaldehyd, daneben in Folge der alkalisch gewordenen Reaction der Flüssigkeit Aldol und Crotonaldehyd. *α-Oxybuttersäure* lieferte Propionaldehyd und etwas Ameisensäure; *α-Oxyisobuttersäure* neben Kohlensäure Kohlenoxyd und Aceton, *Hydracrylsäure* im positiven Elektrolyten viel Harz, wenig Ameisensäure. *β-Oxybuttersäure* gab aufser Kohlensäure und Kohlenoxyd noch ungesättigte und gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, das Anion enthielt neben harzigen Bestandtheilen Crotonaldehyd und etwas Ameisensäure. *Phenylmilchsäure.* Die Flüssigkeit an der Anode hatte sich schwarz gefärbt und enthielt neben harzigen Körpern Benzaldehyd. *Mandelsäure* gab aufser Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd nur Benzaldehyd. Bei *Dioxysäuren* schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor, indem die zwischenliegende Gruppe CHOH zu $CO_2$ oder zu CO oxydirt wird. So giebt z. B. *Glycerinsäure* aufser Kohlensäure und Kohlenoxyd Formaldehyd und Ameisensäure (wie Glycolsäure), *Phenylglycerinsäure* neben Kohlensäure und Kohlenoxyd Benzaldehyd. Von *zweibasischen* Säuren wurden untersucht: *Weinsäure.* An der Anode hatte sich Monokaliumtartrat ausgeschieden, aufserdem fand sich etwas Formaldehyd und wenig Ameisensäure vor, nicht aber (wie Bourgoin angiebt und auch theoretisch nicht erklärlich wäre) Essigsäure und Aethylen. *Aepfelsäure* ergab neben Kohlensäure Acetaldehyd in geringer Menge und aufserdem Crotonaldehyd.

---

[1]) Ausführlich: Dissertation, München 1893. — [2]) Ausführlich: Dissertation, München 1892. — [3]) Wobei die quantitativen Verhältnisse hier nicht berücksichtigt sind.

*Traubensäure* gab neben den Gasen Spuren eines Aldehyds, sonst keine fafsbare Substanz. Auch *Aethylweinsäure* lieferte neben Kohlensäure und Kohlenoxyd nur etwas Ameisensäure. Dafs die bei allen Elektrolysen entwickelten Gase aufser Kohlensäure und Kohlenoxyd auch Sauerstoff enthielten, soll nicht ungesagt bleiben; die Mengenverhältnisse sind überall gasanalytisch bestimmt. *S.*

Ad. Lieben. Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze [1]). — Der Verfasser stellt die von seinen Schülern bestimmte *Löslichkeit der Silber-*, *Baryum-* *und Calciumsalze einbasischer Fettsäuren* zusammen und veranschaulicht sie durch Curven. Bei derselben Säure ist das Silbersalz stets das am wenigsten, das Baryumsalz das am meisten lösliche (die Baryumsalze sind häufig nicht krystallisirt). Zur Erkennung weiterer Regelmäfsigkeiten, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Constitution darthun, mufs zwischen den normalen und nicht normalen Säuren unterschieden werden und auch unter den ersteren nehmen die Ameisensäure als einzige Säure, deren Carboxyl mit Wasserstoff verbunden ist, beim Calciumsalz auch die Essigsäure — die einzige, deren Carboxyl mit Methyl verbunden ist — eine Sonderstellung ein. Im Uebrigen nimmt bei den normalen Säuren die Löslichkeit der drei Salze mit steigendem Molekulargewichte ab und ebenso ihre Abhängigkeit von der Temperatur, d. h. die Curven verflachen sich. Bei den Säuren mit verzweigter Kette sind Regelmäfsigkeiten wegen der Mannigfaltigkeit ihrer Constitution viel weniger leicht erkennbar; solche zeigen sich z. B., wenn man die Salze der Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylessigsäure vergleicht, in demselben Sinne wie bei den normalen Säuren. *S.*

R. Margulies. Ueber die Oxydation normaler fetter Säuren [2]). — Um das Auftreten fetter Säuren bei Oxydationsversuchen zu Schlüssen auf die Constitution der oxydirten Körper benutzen zu können, ist es nothwendig, das Verhalten der Fettsäuren selbst gegen Oxydationsmittel zu kennen. Obwohl hierüber schon zahlreiche Untersuchungen vorliegen, hat der Verfasser diese Frage aufs Neue untersucht, wobei hauptsächlich auf völlige Reinheit der Objecte Bedacht genommen wurde, damit nicht Verunreinigungen für Oxydationsproducte gehalten würden, was wohl manchmal geschehen sein mag. Als Oxydationsmittel wurde Kaliumpermanganat in schwefelsaurer oder in Sodalösung bei Wasserbadtemperatur angewendet. Stets (am schwierigsten bei der

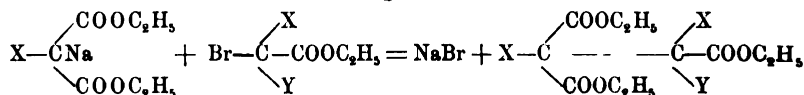
[1]) Monatsh. Chem. 15, 404—414. — [2]) Daselbst, S. 273—275.

Essigsäure) trat Einwirkung unter Bildung von Braunstein und Entwickelung von Kohlensäure ein. *Essigsäure* gab in saurer Lösung nur Kohlensäure, in alkalischer daneben Oxalsäure; *Propionsäure* in saurer Lösung: Essigsäure, in alkalischer: Oxalsäure; *normale Buttersäure* in saurer Lösung: Essigsäure, in alkalischer: Oxalsäure und Essigsäure. In der Kälte mit Natriumsuperoxyd oxydirt liefert Buttersäure: Essigsäure und etwas Ameisensäure. *Normale Heptylsäure* in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt gab Essigsäure und Spuren von Ameisensäure, in alkalischer: Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure. *S.*

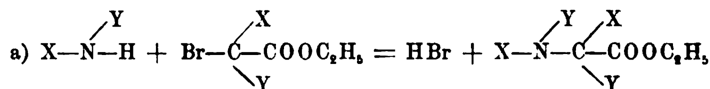
Otto Frank. Eine oxydative Spaltung der Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur ohne Fermente [1]). — Die Salze der hochmolekularen Fettsäuren, wie der Stearin-, der Oel- und auch der Palmitinsäure werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Luftsauerstoff oxydirt. Die Umwandlung vollzieht sich in noch höherem Grade, wenn die entstandenen oxydirten Säuren durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden. Bei der Hoppe-Seyler'schen Methode zur Trennung des Cholesterins von den Fetten durch Verseifen der letzteren und Ausschütteln der Seife mit Aether werden stets zu hohe Werthe erhalten. Diese werden nunmehr durch die oben erwähnte Thatsache erklärt und sind nicht, wie man bisher annahm, auf eine angebliche Löslichkeit der Seifen in Aether zurückzuführen. Vielleicht kann durch Anwendung basischer Salze die Oxydation der Säuren hintangehalten werden. Auch bei dem Abbau der Fette im Thierkörper wie auch beim Ranzigwerden der Fette spielt nach dem Verfasser diese Oxydation eine wesentliche Rolle. *Kp.*

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber Anomalien bei Verkettungen [2]). — Die bisher von den Verfassern untersuchten Reactionen haben folgende Processe näher aufgeklärt:

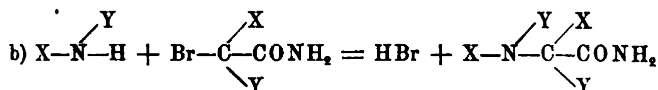
I. Verkettungen von C mit C.



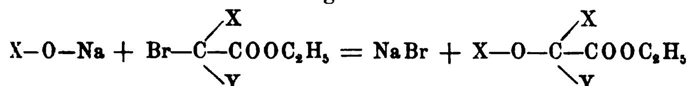

II. Verkettungen von C mit N.




[1]) Du Bois-Raymond's Arch. 1894, S. 51—57. — [2]) Ber. 27, 1491—1495.



III. Verkettungen von C mit O.



Diese Gleichungen stellen den *normalen* Verlauf dar. Die verschiedenen für X und Y eingeführten organischen Reste veranlassen jedoch häufig einen *abnormen* Verlauf der Reactionen und zwar in dreierlei Weise: A. Die Verkettung tritt zwar im Sinne obiger Gleichungen ein, aber nicht oder nur theilweise an der $\alpha$-, sondern ganz oder vorwiegend an der $\beta$-Stelle. B. Die Verkettung findet nicht zwischen den *ungleichen* Ingredienzmolekeln statt, sondern zwischen zwei Molekeln *derselben* Art. C. Die Verkettung bleibt ganz aus, und zwar unter Umständen, unter denen sie bei scheinbar analog zusammengesetzten Ingredienzien glatt verläuft. Es werden nun Belege für jeden dieser Fälle angeführt und der abnorme Verlauf der Reactionen durch die „dynamische Hypothese" erklärt, dabei auch auf die von V. Meyer beobachteten Anomalien bei der Esterificirung der o-substituirten aromatischen Säuren Bezug genommen. Die Einzelheiten müssen aus dem Original ersehen werden. *S.*

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber die Aethylenester der Glycol- und Oxalsäure und die Anhydride $\alpha$-halogenisirter Fettsäuren [1]). — Die Verfasser versuchten vergeblich, den *Glycolsäureäthylenester* durch Erhitzen von entwässerter Glycolsäure mit Glycolsäure darzustellen. Als dann Glycolsäure (38 g) mit einer Lösung von Natrium (23 g) in absolutem Alkohol (250 g) versetzt und, nach dem Abdestilliren des Alkohols im Vacuum bei 150°, die hinterbleibende farblose Salzmasse in Toluol (300 g) suspendirt mit Aethylenbromid (94 g) gekocht wurde, entstand zwar der *Glycolsäureäthylenester*, derselbe war aber durch eine niedriger und eine höher siedende Verbindung verunreinigt, welche sich von ihm weder auf dem Wege der Destillation noch durch Ausfrierenlassen trennen liefsen. Die niedriger siedende Verbindung erwies sich als Aethylenglycol und die höher siedende besafs die Formel $C_6H_{10}O_5$ und bildete ein festes, mikrokrystallinisches, bei 64° schmelzendes, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, in Benzol,

[1]) Ber. 27, 2939—2952.

Aceton, Aether und Ligroin schwer lösliches Pulver, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Schliefslich wurde der *Glycolsäureäthylenester*, O=(–$CH_2$–$CH_2$–, –$CH_2$–CO–)=O, durch Erhitzen von Mononatriumglycolat in Benzolsuspension mit Chloressigester in Form von durchsichtigen, farblosen, bei 31° schmelzenden, aus Benzol in feinen, ungewöhnlich langen und dünnen Nadeln krystallisirenden Säulen erhalten. Er siedet unter 750 mm Druck bei 214° und scheint an der Luft nur langsam Wasser aufzunehmen. In kaltem Wasser ist er löslich und ertheilt demselben schwach saure Reaction. In Benzol, Aceton, Alkohol, Aether und Eisessig ist er leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich. Der *Oxalsäureäthylenester*, O=(–$CH_2$–$CH_2$–CO–CO–)=O, wurde durch Destillation von Aethylenglycol (6,2 g) mit saurem Oxalsäureäthylester (11,6 g), welcher unter 7 mm Druck zwischen 109 und 111° siedete, im Vacuum in Gestalt von mikroskopischen, weifsen, bei 142 bis 143° schmelzenden, in kaltem Wasser, Sodalösung, kaltem und heifsem Benzol, Aether, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol schwer, in heifsem Wasser, heifser Sodalösung, kaltem Eisessig und Aceton leichter löslichen Körnern erhalten. Durch verdünnte Natronlauge wird er schon in der Kälte gespalten. An der Luft läfst er sich nicht unzersetzt destilliren, und es gelang nicht, ihn gemäfs der Gleichung: O=($CH_2$ –$CH_2$–, –CO–CO–)=O + NaOH = O=(–$CH_2$–$CH_2$–OH, –CO–CO –ONa) partiell zu verseifen. Im Weiteren berichteten die Verfasser noch über Versuche, welche den Zweck hatten, nachzuweisen, ob bei der Ueberführung der α-halogensubstituirten Fettsäuren in ihre bisher nicht bekannten Anhydride sich eine Anomalie in Bezug auf die α-Brombuttersäure würde constatiren lassen, was aber nicht der Fall ist. Das durch Destillation von 40 g frisch destillirter Chloressigsäure mit etwas mehr Phosphorpentoxyd im Vacuum dargestellte *Chloressigsäureanhydrid*, Cl–$CH_2$ –CO–O–CO–$CH_2$–Cl, siedet unter 10 mm Druck zwischen 109 und 111° und bildet farblose, bei 46° schmelzende, in kaltem Aether und Chloroform leicht, in Benzol und Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme leichter lösliche Prismen. In Berührung mit Wasser geht es allmählich in die Säure über. Beim Behandeln desselben (18 g) mit Kaliumcarbonat (14,5 g) entsteht nicht Diglycolsäureanhydrid, sondern Polyglycolid. Das durch Destillation von α-Brompropionsäure mit Phosphorpentoxyd gewonnene und unter 5 mm Druck bei 120° siedende *α-Brompropionsäureanhydrid*, Br –CH($CH_3$)–CO–O–CO–CH($CH_3$)–Br, giebt bei der Umsetzung mit Kaliumcarbonat als Hauptproduct das unter 8 mm Druck bei

142° und an der Luft bei 255° siedende und bei 124 bis 125° schmelzende *Lactid*, O=[-CH($CH_3$)-CO-, -CO-CH($CH_3$)-]=O. Das *α-Brombuttersäureanhydrid*, Br-CH($C_2H_5$)-CO-O-CO-CH($C_2H_5$)-Br, durch Destillation von α-Brombuttersäure (58 g) mit Phosphorpentoxyd (25 g) im Vacuum dargestellt, giebt bei der Destillation mit Kaliumcarbonat den von den Verfassern [1]) schon auf anderem Wege gewonnenen, zwischen 258 und 260° siedenden, einen eigenthümlich honigsüſsen Geschmack besitzenden *inneren Ester der α-Oxynormalbuttersäure*, $C_8H_{12}O_4$. Das durch Destillation von α-Bromisobuttersäure mit Phosphorpentoxyd gewonnene *α-Bromisobuttersäureanhydrid*, Br-C($CH_3$)$_2$-CO-O-CO-C($CH_3$)$_2$-Br, endlich bildet ein farbloses, unter 35 mm Druck zwischen 135 und 140° siedendes Oel und erstarrt in der Kälte zu farblosen, zwischen 63 und 65° schmelzenden, in kaltem Benzol und Chloroform, sowie auch in heiſsem Ligroin leicht löslichen Blättchen. Durch Wasser wird es langsam zersetzt. Bei der Umsetzung mit Kaliumcarbonat geht es in die unter 6 mm Druck zwischen 78 und 80° siedende *Methacrylsäure*, ($CH_3$-, $CH_2$=)C-COOH, über, welche in der Kälte erstarrt und sich bald in die charakteristische, unschmelzbare, porcellanartige Modification verwandelt. *Wt.*

W. H Perkin jun. und J. J. Sudborough. Die Reduction der organischen Säurechloride [2]). — Mit gutem Erfolge wurden Aldehyde und Alkohole durch Reduction von Säurechloriden mit metallischem Natrium in ätherischer Lösung erhalten. Es gelang so, aus n-Butyrylchlorid *n-Butylaldehyd* und *n-Butylalkohol*, aus Isovalerylchlorid *Isoamylaldehyd* und *Isoamylalkohol*, aus Benzoylchlorid *Benzylalkohol* und aus o-Toluylsäurechlorid den *o-Tolylalkohol* zu gewinnen. *Sd.*

W. Ssaposchnikoff. Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Ameisensäure [3]). — Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Ameisensäure wurde die Säure umkrystallisirt und über Metaphosphorsäure getrocknet. Jedoch gelingt es nicht, die Ameisensäure mittelst Metaphosphorsäure gänzlich vom Wasser zu befreien, da sie dasselbe theils sehr energisch zurückhält, theils zum Schluſs des Trocknens auch Constitutionswasser abgegeben wird. Es ergab sich, daſs mit steigendem Schmelzpunkte der Säure die Leitfähigkeit sinkt. Ein Präparat vom Schmelzp. 8,39° zeigte den Werth $0{,}4 \cdot 10^{-8}$ bei 18,8°, welcher um das 16fache geringer ist,

---

[1]) Ann. Chem. 279, 100; siehe diesen JB. unter Säuren mit 3 At. Sauerstoff. — [2]) Chem. News 70, 287. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25, 626—631; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 618.

als die von Hartwig[1]) gefundene Gröfse 6,437 . $10^{-8}$ bei 18°. Das untersuchte Präparat war indessen noch nicht völlig getrocknet, da wasserfreie Ameisensäure nach Raoult bei 8,52° schmilzt. *Kp.*

C. Häufsermann. Notiz über das ameisensaure Chromoxyd[2]). — *Chromiformiat* ist bisher nicht beschrieben. Das Salz $Cr(CHO_2)_3 . 2Cr(CHO_2)_2OH . 4^1/_2 H_2O$ wird in dunkelgrünen, verfilzten Nädelchen erhalten, wenn man feuchtes Chromhydroxyd mit Ameisensäure vom spec. Gew. 1,15 bis 1,2 auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt und erkalten läfst; es wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt und kurze Zeit an der Luft getrocknet. Im Exsiccator verliert es $1^1/_2 H_2O$, bei 100 bis 110° weitere $1^1/_2 H_2O$. Das getrocknete Salz löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sowie in kochendem Alkohol von 96 Proc. Die wässerige Lösung kann längere Zeit ohne Veränderung gekocht werden; sie röthet Lackmuspapier und wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie von Schwefelammonium in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell gefällt. Als Beize für Alizarin gleicht sie dem Chromacetat. *S.*

Eduard Kopp und Eugen Grandmougin. Notiz über Acetin[3]). — Zur fabrikmäfsigen Darstellung des *Acetins* werden 60 Thle. Glycerin mit 82 Thln. Eisessig 12 bis 15 Stunden auf 120° und zum Schlufs langsam auf 160° erhitzt, um die überschüssige Essigsäure zu verjagen. Die Ausbeute beträgt 93 Thle. Zur Bestimmung des Gehaltes des fertigen Präparates an Acetin wird die Menge der gebundenen und der freien Säure festgestellt, die erstere in der Weise, dafs das Acetin mit einer abgemessenen Menge Natriumcarbonatlösung verseift und der Ueberschufs an letzterer zurücktitrirt wird. Das Glycerin kann bestimmt werden, indem man nach der Methode von Benedict und Cantor das Rohproduct durch Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat gänzlich in das Triacetin umwandelt und den überschüssigen Eisessig titrirt. Das specifische Gewicht des Rohacetins schwankt zwischen 1,1608 bis 1,1896; es wird verwendet, um basische Farbstoffe, wie die Induline, löslich zu machen. Hierzu dient auch die Aethylweinsäure, deren Gehalt an gebundener und an freier Säure in ähnlicher Weise wie beim Rohacetin ermittelt wird. *Kp.*

C. Böttinger. Ueber das Verhalten der Dichloressigsäure gegen Ammonsulfhydrat[4]). — Bei dieser Reaction entstehen *Thio-*

[1]) JB. f. 1888, S. 377. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 383—384. — [3]) Bull. soc. ind. Mulhouse 94, 112—116; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1150. — [4]) Arch. Pharm. 232, 244—248.

*glyoxylsäure*, $C_2H_2(SH_2O)O_2$, sowie als Hauptproduct ein unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff sich leicht zersetzender Syrup. Daneben wird ein Theil der Dichloressigsäure in Glyoxylsäure umgewandelt, welche ihrerseits in Glycol- und Oxalsäure übergeht. Letztere findet sich als solche unter den Reactionsproducten, während die Glycolsäure mit der Thioglyoxylsäure eine krystallisirende Doppelverbindung liefert. Zur Ausführung der Reaction wird die Dichloressigsäure mit Ammoniak neutralisirt, dann mit Ammoniumsulfhydrat längere Zeit stehen gelassen und danach die Reactionsflüssigkeit fractionirt mit Bleiacetat gefällt. Die erhaltenen Bleisalze werden durch Schwefelwasserstoff zerlegt und aus den Filtraten vom Schwefelblei durch Verdunsten die Reactionsproducte als mit Krystallen durchsetzte Syrupe gewonnen. Der aus dem zuerst niedergefallenen Bleisalz gewonnene Syrup enthält Oxalsäure, welche als Calciumoxalat entfernt wird, und *Thioglyoxylsäure*, welche, mit Oxalsäure gemischt, aus dem Schwefelwasserstoff abspaltenden Syrup auskrystallisirt und durch Aufstreichen auf Thon von demselben getrennt wird. Nach Entfernung der Oxalsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Aether schmilzt die *Thioglyoxylsäure*, $C_2H_2(SH_2O)O_2$, bei 88 bis 89°. Das *Bleisalz* ist ein voluminöser, weifser Niederschlag, das *Silbersalz* schwach gelblich gefärbt und leicht zersetzlich; der Ester bildet ein farbloses Oel. Die aus dem zweiten Syrup herausgekommenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Aether, darauf aus Wasser gereinigt und bilden dann farblose, in einander verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°. Das bei gewöhnlicher Temperatur beständige Silbersalz hatte nach der Silberbestimmung die Zusammensetzung $C_2H_4O_3 + C_2H AgSO_2 + H_2O$. Aus dem Filtrate vom Silbersalz konnte Glycolsäure als Kupfersalz abgeschieden werden. *Kp.*

F. Gaud. Ueber die Umwandlung der Propionsäure in Milchsäure [1]. — Durch 200 stündiges Erhitzen von 500 g Propionsäure, die 50 g Propylalkohol enthielt, mit Fehling'scher Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 240° wurden 4 g Aethylidensäure und 3,5 g gewöhnliche Milchsäure erhalten [2]. Ebenso entsteht Milchsäure neben metallischem Kupfer beim 50- bis 60 stündigen Erhitzen von propionsaurem Kupfer mit Wasser auf 180 bis 200°: $2(C_3H_5O_2)_2Cu + 2H_2O = Cu_2 + 2C_3H_6O_3 + 2C_3H_6O_2$. Hierbei wird + 1 Cal. frei. Neben Kupfer entsteht auch etwas Kupfer-

[1] Compt. rend. **119**, 905—906. — [2] Gewöhnliche Milchsäure ist Aethylidenmilchsäure, also liegt hier ein Versehen vor.

oxydul. Die Reaction ist analog der Bildung von Glycolsäure durch Erwärmen von Kupferacetat mit Wasser. *S.*

M. Weinig. Zur Kenntnifs der α-Brompropionsäure[1]). — α-*Brompropionylbromid*, $CH_3$–CHBr.COBr, wurde nach dem Verfahren von Volhard[2]) aus 300 g Propionsäure, 46,1 g amorphem Phosphor und 428,1 ccm Brom bereitet. Ausbeute 846 g. Es ist nach zweimaliger Destillation eine wasserhelle, stark riechende Flüssigkeit vom Siedep. 152 bis 154° und der Dichte $D_4^{16} = 2{,}0612$. Die daraus durch Zersetzung mit Wasser dargestellte α-*Brompropionsäure* ist bei atmosphärischem Druck in gröfseren Mengen nicht mehr unzersetzt destillirbar, kleine siedeten bei 203,5° (corr.). Unter 18 bis 19 mm Druck siedet sie ohne Zersetzung bei 124°. Sie erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether; durch Abgiefsen des flüssigen Antheils gereinigt, schmilzt sie bei 24,5°. Krystallisirt in scharfkantigen Prismen von 1 cm Dicke und mehreren Centimetern Länge. Ihre *Salze* werden durch Wasser noch leichter zersetzt als die der Bromessigsäure. Das *Magnesiumsalz*, $(C_3H_4BrO_2)_2Mg + H_2O$, krystallisirt in strahlig vereinigten, hygroskopischen Nadeln; in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ebenso verhält sich das *Calciumsalz*, $(C_3H_4BrO_2)_2Ca + 2H_2O$, radial gruppirte Nadeln. Das *Baryumsalz* wurde nur als zäher Syrup erhalten. Das *Bleisalz*, $(C_3H_4BrO_2)_2Pb$, ist ein krystallinischer, in Alkohol sehr wenig löslicher Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $(C_3H_4BrO_2)_2Cu$, bildet dunkelgrüne, glänzende Krystalle (Rhomboëder?), die an der Luft oberflächlich matt werden, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Der *Methylester*, $C_3H_4BrO_2.CH_3$, durch Zutropfen von Methylalkohol zu Brompropionylbromid gewonnen (bei reinem Bromid genügt ein Ueberschufs an Alkohol von 10 Proc.), bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 140 bis 150° und der Dichte $D_4^{21} = 1{,}4966$, im Geruch dem Bromessigester sehr ähnlich und der beständigste unter den Estern. Der *Aethylester* ist farblos, vom Siedep. 159,4 bis 160,2° (nicht ganz ohne Zersetzung) und der Dichte $D_4^{21,5} = 1{,}4412$. Der *Isoamylester*, bei 210 bis 220° siedend, riecht süfslich betäubend. *S.*

R. Thomas-Mamert. Ueber die β-Dibrompropionsäure [3-Dibrompropionsäure][3]). — Die Säure $CHBr_2$–$CH_2$–$CO_2H$ wird erhalten durch Erhitzen der bei 115° schmelzenden β-Bromacryl-

[1]) Ann. Chem. 280. 247—252; aus der Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1890. — [2]) JB. f. 1887, S. 1561, 1568 f. — [3]) Compt. rend. 118, 652—653.

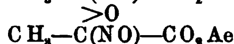
säure, $CHBr=CH-CO_2H$, mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in zugeschmolzenen Röhren. Sie schmilzt bei 71° und wird aus ihrer durch Thierkohle entfärbten Lösung in Benzin in schönen, farblosen Krystallen des rhombischen Systems erhalten. $a:b:c = 0{,}649:1:0{,}916$. Flächen $p, e', h', a'$. Combinationen $pe'h'$ und $pe'a'$. Winkel $a:a' = 109°\,20'$, $p:e' = 137°\,30'$, $e:e' = 85°$, $p:a' = 109°\,27'$. Die untere Pyramide verschwindet bisweilen fast vollständig. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung wird β-Bromacrylsäure zurückgebildet. *S.*

G. Lepercq. Bereitung des Nitrosopropionsäureäthylesters [1]). — Die Ausbeute, welche nach dem früher [2]) angegebenen Verfahren höchstens 8 Proc. des angewandten bromirten Esters beträgt, wird bis auf 44 Proc. erhöht, wenn das Reactionsgemisch eine homogene Flüssigkeit bildet; man erreicht dies, indem man 100 g α-Brompropionsäureester in 300 g Alkohol löst und mit einer Lösung von 100 g Natriumnitrit in 300 g Wasser vermischt. Ein etwa ungelöst bleibender Rest verschwindet nach einigen Stunden. Die Mischung bleibt zehn Tage stehen und wird dann in einer Cuvette der freiwilligen Verdunstung überlassen, die völlig trockene Masse mehrere Male mit im Ganzen 400 ccm Aether ausgezogen und dieser freiwillig verdunstet. Das Product ist kaum gelblich und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in leichten, weifsen, glänzenden Nadeln erhalten. Statt bei gewöhnlicher Temperatur kann man die Reaction auch durch Erwärmen am Rückflufskühler während einer Stunde durchführen; jedoch ist das Product stärker gelb und beträgt nur 31 g auf 20 Brompropionsäureester. In einer späteren Mittheilung [3]) erklärt Lepercq die Bildung des Nitrosoesters dadurch, dafs der zuerst gebildete Nitrosopropionsäureester durch das überschüssige Natriumnitrit (2 Mol. desselben sind zur Reaction nöthig) reducirt wird, wobei letzteres in Natriumnitrat (nachgewiesen) übergeht. Wenn man das Natriumnitrit statt in der Kälte auf dem Wasserbade unter Rückflufs auf α-Brompropionsäureester wirken läfst, entwickeln sich Ströme von Gas und die Flüssigkeit geht durch Gelb in Roth über; beim Eingiefsen in Wasser scheidet sich ein röthliches Oel aus. Nach der Befreiung desselben vom Nitrosopropionat durch Schütteln mit $^1/_{20}$ Natronlauge und von Brompropionsäureester durch Destillation mit Wasser entspricht es der Formel $C_{10}H_{16}N_2O_7$, welche als die eines *Dinitrosodimilchsäureesters*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 295—296. — [2]) JB. f. 1892, S. 1660; f. 1893, S. 288. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 886—888.

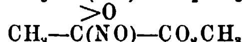





aufgefafst werden kann. Bestätigt wird die Formel durch die einer analogen *Methyl*verbindung, $C_8H_{12}N_2O_7$ (siehe weiter unten). Beide zeigen gleiches Verhalten gegen Baryt (Entwickelung von Ammoniak, Abscheidung von Baryumcarbonat und Bildung von Hydroxylamin und Essigsäure). *S.*

G. Lepercq. Reaction des Methylbrompropionats auf Natriumnitrit [1]). — Zur Darstellung des Methylesters wurden 525 g Propionsäure mit 1280 g Brom und 10 g Schwefel auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Die nach vier Stunden entfärbte Flüssigkeit wird mit 336 g Methylalkohol (méthylène) und 75 g Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflufskühler erwärmt, dann in viel Wasser gegossen, der abgehobene rohe Ester (1063 g) fractionirt: die erste Destillation ergiebt 513 g bei 145 bis 150° siedenden Esters. $D^{15} = 1{,}500$. Wird der mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol vermischte Ester mit 2 Mol. Natriumnitrit auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht ein Gemenge von Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxydul, und die Flüssigkeit färbt sich roth; man erwärmt so lange, bis eine Probe mit Wasser ein bald erstarrendes Oel abscheidet und giefst dann in Wasser. Man erhält so aus 167 g Methylbrompropionat 25 g eines gelben Körpers, der durch Umkrystallisiren aus kochendem Methylalkohol farblos wird, sich aus solcher Lösung zunächst ölig abscheidet, bei langsamem Verdunsten aber in flachen, klinorhombischen Prismen krystallisirt. Die sehr grofse Fläche *p* ist meist gekrümmt. $m:m = 61^{0}15'$. $m:p = 107^{0}30'$. An einigen Krystallen zeigt sich *h*, an anderen eine Abstumpfung des Winkels $a:o$. Schmelzp. 64°. Der Körper hat die Formel $C_8H_{12}N_2O_7$ und kann als *Dinitrosodimilchsäuremethylester*






betrachtet werden. Beim Erwärmen mit concentrirtem Barytwasser zerfällt er unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Hydroxylamin und Essigsäure: $CH_3CH(NO_2)CO_2H(1) + H_2O = CH_3COOH + NH_2OH + CO_2$. Das Wasser, aus dem der vorstehende Körper sich abgeschieden hat, giebt an Aether nur sehr kleine Mengen (2 bis 3 Proc. vom Gewicht des Brompropionsäureesters) *Nitrosopropionsäuremethylester*, $C_4H_7NO_3$, ab und enthält

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 297—300.

aufserdem Aethylnitrolsäure. Der Ester bildet seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 69° und wird leicht verseift. Das aus dem Natronsalz durch Silbernitrat erhaltene *nitrosopropionsaure Silber* [1]), $C_3H_4AgNO_3$, ist ein weifser Niederschlag. *S.*

G. Lepercq [2]). *Methyl- und Aethylnitrosobutyrat* wurden nach der verbesserten Methode der Darstellung des Aethylnitrosopropinats [3]) gewonnen, die dazu erforderliche $\alpha$-Brombuttersäure nach Genvresse [4]) dargestellt. Der *Methylester*, $C_5H_9NO_3$, ist, aus Aether krystallisirt, eine glänzende, leichte Masse vom Schmelzp. 61°. Er löst sich wie der Propionsäureester leicht in verdünntem Alkali, was für die Anwesenheit der Isonitrosogruppe spricht. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Natron, Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Salpetersäure giebt Silbernitrat einen Niederschlag des schon von Wlengel [5]) beschriebenen *nitrosobuttersauren Silbers.* Der *Nitrosobuttersäureäthylester* bleibt lange überschmolzen. Sein Schmelzpunkt ist 51°. — Mittelst Bromisobuttersäureester und Natriumnitrit wurde unerklärlicher Weise Nitroso*propionsäure*ester erhalten. *S.*

M. Ariff. Ueber $\alpha$-$\beta$-Dibromisovaleriansäure [6]). — Der Verfasser hat wie Massot [7]) Dimethacrylsäure, in Schwefelkohlenstoff durch Zutropfen einer Lösung von 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff in *$\alpha$-$\beta$-Dibromisovaleriansäure*, $(CH_3)_2.CBr{-}CHBr{-}COOH$, übergeführt. Er beschreibt diese als grofse durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 107,5 bis 108°. Eine (theoretisch mögliche) stereoisomere Form wurde nicht beobachtet. Mit Silberlösung giebt die wässerige Lösung der Säure bald einen Niederschlag von Bromsilber. Durch Kochen der mit Soda genau neutralisirten Lösung wurde ebenso, wie von Massot, das *Monobrombutylen*, $(CH_3)_2C{=}CHBr$, erhalten, welches bei 91° (759,5 mm) siedete und die Dichte $D_4^{22} = 1{,}3073$ hatte, ebenso durch Verbindung desselben mit Brom in Schwefelkohlenstoff das *Monobrombutylendibromid*, $(CH_3)_2CBr{-}CHBr_2$, ein dickflüssiges Oel vom Siedep. 205 bis 206° und der Dichte $D_4^{20} = 2{,}0169$. Dimethacrylsäure verbindet sich ferner sehr leicht mit unterchloriger Säure zu *Chloroxyisovaleriansäure*, welche durch Verlust von Wasser in *Monochlordimethacrylsäure* und durch Abspaltung von Chlorwasserstoff

---

[1]) Lepercq nimmt an, dafs diese Verbindung — Nitropropionsäure — zunächst entsteht, indem die Dinitrosodimilchsäure sich unter Aufnahme von $H_2O$ spaltet. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 883—886. — [3]) Siehe diesen JB., S. 827. — [4]) JB. f. 1892, S. 1658. — [5]) JB. f. 1882, S. 833. — [6]) Ann. Chem. 280, 259—262. — [7]) Dieser JB. unter: Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

in eine Glycidsäure übergeht. Beide bedürfen noch näherer Untersuchung. *S.*

J. König. Zur Kenntnifs der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Baryum- und Silbersalze [1]). — Die Angaben über Krystallwassergehalt und Löslichkeit des Calcium- und Baryumsalzes der *Isocapronsäure (Methyl-2-Pentansäure-5)* weichen, wie folgende Tabelle zeigt, stark von einander

| Darstellung | Beobachter | Siedepunkt | Calciumsalz | | Baryumsalz | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Krystallwasser | Löslichkeit [2]) | Krystallwasser | Löslichkeit [2]) |
| Aus Isoamylcyanid | Lieben u. Rossi | 199,7° (corr.) | 3 $H_2O$ | 11,3 bei 18,5° | 2 $H_2O$ | 34,65 bei 18,5° |
| desgl. | Mielck | 199,5—200° (corr.) | 3 $H_2O$ | 6,27 bei 3°<br>5,95 bei 6°<br>5,82 bei 20° | 1 bis 2 $H_2O$ | 18,97 bei 3,5°<br>17,63 bei 6° |
| Aus Brenzterebinsäure | Mielck | 199—199,5° (im Dampf) | 3 $H_2O$ | 5,48 bei 21° | 1 $H_2O$ | 19,11 bei 17,5°<br>18,4 bei 22° |
| Aus Isobutylacetessigester | Rohn | 198,6 —199,6 | wasserfrei | 9 bei 19° | wasserfrei | 19,95 bei 14°<br>20,3 bei 19° |

ab, was bei der Säure aus Gährungsamylcyanid [3]) darauf zurückgeführt werden kann, dafs dieselbe aus mehreren isomeren Säuren zusammengesetzt ist. Schwieriger sind die Differenzen der Säuren zu erklären, die durch Reduction der Brenzterebinsäure [4]) und durch Spaltung der Isobutylacetessigsäure [5]) gewonnen sind und identisch sein sollen. Verfasser stellte die Isocapronsäure durch Spaltung der Isobutylmalonsäure dar, welche ihrerseits durch Wechselwirkung von Malonsäureester, Isobutyljodid und Natriumäthylat gewonnen war. Der *Isobutylmalonsäureester*, $C_{11}H_{20}O_4$, siedete bei 225 bis 226°; die *Isobutylmalonsäure*, durch das Calciumsalz gereinigt, krystallisirte aus Wasser in schönen prismatischen, drusenförmig angeordneten Krystallen vom Schmelzp. 107°. Durch Erhitzen im Oelbade zerfällt sie in Kohlensäure und *Isobutylessigsäure (Isocapronsäure)*, die bei 197 bis 198° siedet. Die folgenden Löslichkeitsbestimmungen wurden mit dem von Deszáthy abgeänderten Apparat von Raupenstrauch ausgeführt. Das

[1]) Monatsh. Chem. 15, 17—28. — [2]) Bedeutet Theile Salz in 100 Thln. Lösung. — [3]) Lieben u. Rossi, JB. f. 1873, S. 588; Mielck, JB. f. 1876, S. 569. — [4]) Mielck, a. a. O. — [5]) Rohn, JB. f. 1876, S. 688.

*Calciumsalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$, mittelst Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirte im Exsiccator in feinen Nadeln. Seine Löslichkeit $L$ (= Gramm wasserfreies Salz auf 100 g Wasser) kann aus der Formel $L = 7{,}38 - 0{,}12402\,(t - 0{,}8) + 0{,}00182\,(t - 0{,}8)^2$ berechnet werden. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt über Schwefelsäure in feinen, schnell verwitternden Nadeln; seine Löslichkeit wird durch die Gleichung dargestellt: $L = 14{,}28 - 0{,}11648\,(t - 0{,}5) + 0{,}00176\,(t - 0{,}5)^2$. Für das *Silbersalz* ergiebt sich die Formel: $L = 0{,}1674 - 0{,}00849\,(t - 1) + 0{,}0000322\,(t - 1)^2$. Aus den angefügten Tafeln mit der graphischen Darstellung der Löslichkeit ergiebt sich, dafs alle drei Salze ein Löslichkeitsminimum haben, welches für das Baryum-, Calcium- und Silbersalz bei resp. 30 bis 35°, 30 bis 35°, 10 bis 15° liegt. *S.*

W. H. Bentley. $\beta\beta$-Aethylmethylpropionsäure [1]). — Durch Einwirkung von Secundärbutyljodid (Siedep. 117 bis 118°, erhalten durch Reduction von Aethylmethylketon) auf Natriummalonsäureester wird *Secundärbutylmalonsäureester* gebildet. Derselbe siedet bei 228 bis 231° und giebt bei der Verseifung eine Säure, die sich beim Destilliren unter Bildung von *$\beta\beta$-Aethylmethylpropionsäure*, $C_2H_5CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}COOH$, zersetzt. Letztere siedet bei 196°, ihr *Aethylester*, ein farbloses Oel, bei 157 bis 158°. Das *Anilid*, $C_5H_{11}.CONHC_6H_5$, krystallisirt aus Petroleumäther in seidenartigen Nadeln vom Schmelzp. 78°, das *p-Toluid* schmilzt bei 75 bis 76°. *S.*

Ida Welt. Ueber die active Amylessigsäure und einige ihrer Derivate [2]). — Die Untersuchung bezieht sich auf das Drehungsvermögen der dargestellten Verbindungen und schliefst sich an eine frühere Arbeit [3]) an. 1. *Amylacetessigsäureäthylester*, $CH_3.CO.CH(C_5H_{11})COOC_2H_5$, erhalten durch Einwirkung von activem Amyljodid ($[\alpha]_D^{20^0} = + 3{,}69$) auf Natriumacetessigester, wurde fractionirt destillirt, wobei eine geringe Zersetzung stattfindet, und die Fractionen auf Dichte und Drehung untersucht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fraction | 190 bis 223° | $d_{22} = 0{,}9466$ | $[\alpha]_D^{22} = + 7{,}41$ |
| „ | 223 „ 233° | $d_{21} = 0{,}9324$ | „ $= + 8{,}93$ |
| „ | 233 „ 250° | $d_{21} = 0{,}9371$ | „ $= + 6{,}79$ |

2. *Amylessigsäure*, aus den drei Fractionen dargestellt, bei ungefähr 221° siedend, ergab $[\alpha]_D^{20^0} = + 8{,}44$ und $[\alpha]_D^{54^0} = + 7{,}64$. Goudet bereitete dieselbe Säure aus Malonsäureester und fand

[1]) Chem. News 70, 287. — [2]) Compt. rend. 119, 855—858; die Abhandlung enthält einige Unklarheiten. — [3]) Compt. rend. 119, 743; dieser JB., S. 745.

$[\alpha]_D = + 8{,}9$[1]). 3. *Methyl- und Aethylester der Amylessigsäure*, durch Erhitzen der Säure mit den absoluten Alkoholen und zwei bis drei Tropfen Schwefelsäure dargestellt. Methylester, Siedep. 158 bis 164° (727 mm); $d^{25^0} = 0{,}8764$; $d^{61^0} = 0{,}8449$; $[\alpha]_D^{25^0} = + 6{,}71$; $[\alpha]_D^{75^0} = + 5{,}92$. Aethylester, Siedep. 173 bis 179° (727 mm); $d^{21^0} = 0{,}8644$; $d^{72^0} = 0{,}8250$; $[\alpha]_D^{21^0} = + 6{,}66$; $[\alpha]_D^{72^0} = + 5{,}87$. 4. *Methylhexylketon*, $CH_3.CO.CH_2C_5H_{11}$, entsteht beim Verseifen des Amylacetessigesters in ziemlicher Menge. Siedep. 163 bis 174° (meist bei 167 bis 168° übergehend); $d^{19^0} = 0{,}8174$; $d^{57^0} = 0{,}7893$; $[\alpha]_D^{21^0} = + 5{,}06$; $[\alpha]_D^{57^0} = + 4{,}41$. Daneben entstehen noch höher siedende, optisch active Körper, von denen einer, bei 330 bis 370° siedend, der Formel $C_{14}H_{26}O$ entspricht, wonach er dem Mesityloxyd homolog wäre: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_5H_{11}}{>}C{=}CH{-}CO{-}C_5H_{11}$. 5. *Methylhexylcarbinol*, $CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}C_5H_{11}$, aus dem Keton mit Natrium erhalten, siedet bei 167 bis 174°, hat die Dichte $d^{21} = 0{,}8174$ und $[\alpha]^{24} = + 4{,}69$. *S.*

G. De-Sanctis. Ueber die Fettsäuren des Lanolins[2]). — Nach einer geschichtlichen Einleitung über das Lanolin beschreibt Verfasser seine Versuche damit. Er verseifte 200 g käufliches Lanolin nach der Methode von Kossel und Obermüller[3]) durch Vermischen mit einer Lösung von 25 g Natrium in 1 Liter absolutem Alkohol und achtstündiges Erwärmen der entstandenen braunen gelatinösen Masse auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Aus dem Product wurden die basischen Bestandtheile (Cholesterin u. s. w.) durch Aether ausgezogen, die rückständigen Natronsalze abgesaugt und mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen Säuren durch Wasserdampfdestillation in zwei Antheile zerlegt. I. Der nicht flüchtige Antheil (69,25 g) wurde durch Ueberführung in das Bleisalz in drei Gruppen zerlegt: 1. Bleisalz, unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol, erwies sich als Bleisalz der *Cerotinsäure* (32,56 g). 2. Bleisalz, löslich in Alkohol, wurde durch fractionirte Krystallisation in das bei 111 bis 112° schmelzende Bleisalz der *Palmitinsäure* (erhalten 12 g der Säure) und das bei 75° schmelzende Salz der *normalen Capronsäure* (2,23 g) zerlegt[4]). 3. In Aether lösliches Bleisalz vom Schmelzp. 79 bis 80°. Erwies sich als das der Oelsäure (3,67 g). — II. Mit Wasser-

[1]) Temperaturangabe fehlt. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 14—23. — [3]) JB. f. 1890, S. 1751. — [4]) Auffallend ist, dafs Capronsäure im *Rückstand* der Wasserdampfdestillation gefunden wurde, dagegen Stearinsäure im Destillat (Ref.).

dampf flüchtiger Antheil. Auf dem überdestillirten Wasser schieden sich Flocken von *Stearinsäure* ab. In der wässerigen Lösung wurden *Isovaleriansäure* und *normale Buttersäure* nachgewiesen. *S.*

S. Talanzeff. Zur Geschichte der Behensäure[1]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre berichtet worden[2]). *S.*

L. Bäärnhielm in Stockholm und A. Jernander in Kärfsta, Schweden. Verfahren zur Herstellung einer Isolirmasse aus Stearinpech. D. R.-P. Nr. 77810[3]). — Man schmilzt das Stearinpech, den Rückstand vom Destilliren der Fettsäuren in den Stearinfabriken, durch Erhitzen auf 120°, rührt pulverisirten Schwefel ein, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, und erhitzt auf 120 bis 175° (155°). *Sd.*

## Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

R. Fittig. Ueber ungesättigte Säuren[4]). — Ein zusammenfassender, interessanter, in der Chemischen Gesellschaft gehaltener Vortrag, in dem besonders die Geschichte der Erkenntnifs der Structur der ungesättigten Säuren dargelegt ist und auf den hier nur hingewiesen werden kann. Die darin enthaltenen neuen Thatsachen sind gleichzeitig an einem anderen Orte mitgetheilt[5]). *S.*

R. Fittig. Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. [Erste Abhandlung.][6]). — Die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchung über die *Umlagerung*, welche die *ungesättigten Säuren* unter dem Einflusse der Alkalien erleiden, sowie der sich daranschliefsenden weiteren Reactionen sind schon früher[7]) im Wesentlichen dargelegt. In Betreff der einzelnen, von Fittig's Schülern studirten Säuren sind die vorläufigen Berichte durch das Nachstehende zu ergänzen.

I. John G. Spenzer. Umlagerung der $\beta\gamma$-Pentensäure [Aethylidenpropionsäure][8]). — Die zur Darstellung der $\beta\gamma$-Pentensäure erforderliche *Methylparaconsäure* wurde gröfstentheils durch Behandlung von Acetbernsteinsäureester mit Natriumamalgam dargestellt. Die bei dieser Reaction von Gautter[9]) erhaltene „Aethylenhydratsuccinsäure" ist nämlich, wie nach der Theorie zu erwarten stand, die zur Methylparaconsäure gehörige Oxysäure, $CH_3$-CH(OH)-CH($CH_2$-COOH)-COOH, ihr Lacton demnach die

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 71—73. — [2]) Vgl. JB. f. 1893, S. 693. — [3]) Patentbl. 15, 970. — [4]) Ber. 27, 2658—2683. — [5]) Vgl. das folg. Referat. — [6]) Ann. Chem. 283, 47—148, 269—341. — [7]) JB. f. 1893, S. 694. — [8]) Ann. Chem. 283, 66—79; vgl. JB. f. 1893, S. 704. — [9]) Fränkel, JB. f. 1890, S. 1472; Gautter, Inaug.-Diss., Würzburg.

Methylparaconsäure, $CH_3-\overset{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ O\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ }{\overline{CH-CH(CH_2-CO)}}COOH$. Ueber die Bereitung des *Acetbernsteinsäureesters*, $CH_3-CO-CH(CH_2COOH)-COOH$, welcher bei 180 bis 183° (50 mm) destillirt, sowie über seine Reduction zur Methylparaconsäure werden eingehende Vorschriften gegeben. Zur Gewinnung der *$\beta\gamma$-Pentensäure*, $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$, wird die Methylparaconsäure in Portionen von je 15 g destillirt. Zur Ueberführung in *$\alpha\beta$-Pentensäure*, $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$, wurde die $\beta\gamma$-Pentensäure nicht isolirt, sondern durch genaues Ausfällen ihres Baryumsalzes mit Natriumsulfat direct in das Natriumsalz übergeführt und dieses (10 g) 15 Stunden mit Natriumhydroxyd (33 g) und Wasser (295 g) im Kupferkolben gekocht. Die $\alpha\beta$-Pentensäure schmilzt bei 7,5 bis 8,5° und ist schon bei 45° mit Aetherdämpfen etwas flüchtig. Sehr charakteristisch ist ihr *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ba$. Es scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur immer nur als klebrige Masse aus, aber bei langsamem Verdunsten im Eisschrank in rosettenförmig gruppirten Nadeln, welche 3½ (oder 4) Mol. Wasser enthalten und 1½ (oder 2) Mol. sehr schnell an der Luft verlieren, den Rest im Exsiccator. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt viel leichter in perlmutterglänzenden, flachen Prismen, die im Exsiccator wasserfrei werden. Beide Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff vereinigt sich die $\alpha\beta$-Pentensäure bei 0° im zerstreuten Tageslicht nur langsam; nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die *$\alpha\beta$-Dibromvaleriansäure* als feste Masse zurück und wird durch Krystallisiren aus Ligroin bei 0° gereinigt. Sie schmilzt bei 56°. Mit Bromwasserstoff vereinigt sich $\alpha\beta$-Pentensäure zu der schon beschriebenen *$\beta$-Bromvaleriansäure*. Beim Kochen der $\beta\gamma$-Pentensäure mit Natronlauge bildet sich als Nebenproduct *$\beta$-Oxyvaleriansäure*, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH$, welche sich durch ihre Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf isoliren läfst. Sie konnte bis jetzt nur flüssig erhalten werden, ist leicht löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Ihr *Calciumsalz*, $(C_5H_9O_3)_2Ca + H_2O$, bildet weifse, undurchsichtige Warzen; es giebt das Wasser erst bei längerem Erhitzen auf 175° ab, bei 180° beginnt es sich zu zersetzen. In Wasser ist es ziemlich, in Alkohol nicht löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_9O_3)_2Ba + H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung allmählich in Körnchen ab, die aus mikroskopischen (monoklinen?) Tafeln zusammengesetzt sind. Bei 105°

schmilzt es ohne Zersetzung und giebt mit wenig Wasser erwärmt einen Syrup. In Alkohol ist es unlöslich. Das *Silbersalz*, $C_5H_9O_3Ag$, zunächst als Niederschlag erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in ziemlich lichtbeständigen Schüppchen, ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit Natronlauge wird die $\beta$-Oxyvaleriansäure theilweise in $\beta\gamma$- und $\alpha\beta$-Pentensäure zurückverwandelt; als 5 g der Säure 30 Stunden lang mit 17 g NaOH und 154 g Wasser gekocht waren, waren 56 Proc. unverändert geblieben, 18 Proc. in $\alpha\beta$- und 25 Proc. in $\beta\gamma$-Pentensäure übergeführt. Durch trockene Destillation wird $\beta$-Oxyvaleriansäure hauptsächlich in $\alpha\beta$-Pentensäure verwandelt neben etwas $\beta\gamma$-Säure, ein kleiner Theil ging unverändert über.

II. J. G. Spenzer. Umwandlungsversuche mit der $\gamma\delta$-Pentensäure [Allylessigsäure] [1]). — Diese Säure wurde durch Kochen mit Natronlauge unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht merklich verändert. Ebenso Allylmalonsäure.

III. J. E. Mackenzie. Ueber die Pentensäuren, welche durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Malonsäure entstehen [2]). — Bei dieser zuerst von Komnenos studirten Reaction entstehen, wie bereits berichtet wurde [3]), gleichzeitig $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Pentensäure. Die durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure von $\beta\gamma$-Säure (welche dabei in Valerolacton übergeht) vollständig gereinigte *$\alpha\beta$-Pentensäure* [*Propylidenessigsäure*] [4]) schmilzt bei 9,5 bis 10,5° und siedet bei 200 bis 201° (Faden fast ganz im Dampf). Das *Baryumsalz* krystallisirt bei tiefen Temperaturen (— 10°) mit $3^1/_2$, bei + 5 bis 10° mit 2 Mol. Wasser, das *Calciumsalz* enthielt nur 3 Mol. Wasser. Das *Silbersalz*, $C_5H_7O_2Ag$, wurde durch Fällung erhalten und dann in heifsem Wasser gelöst, woraus es sich beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen Krystallen abscheidet. Auch gegen Brom und Bromwasserstoffsäure verhält sich die synthetische $\alpha\beta$-Säure wie die durch Umlagerung der $\beta\gamma$-Säure erhaltene. Das Dibromid (*$\alpha\beta$-Dibromvaleriansäure*) wurde aus Ligroinlösung aufser in den bei 55 bis 56° schmelzenden Krystallen einmal in solchen vom Schmelzp. 48 bis 49° erhalten, welche eine labile Modification zu sein scheinen. *$\beta$-Bromvaleriansäure*, bei 58,5 bis 59,5° ohne Zersetzung schmelzend, wurde durch Kochen mit Wasser zum gröfsten Theil (56,3 Proc.) in $\beta$-Oxyvaleriansäure, zum kleineren (11,1 Proc.) in $\alpha\beta$-Pentensäure und (10,0 Proc.)

---

[1]) Ann. Chem. **283**, 80—81. — [2]) Daselbst, S. 82—100. — [3]) JB. f. 1893, S. 704. — [4]) Vgl. den vorvorigen Artikel.

βγ-Pentensäure übergeführt; daneben entstand Butylen. Das *Baryumsalz der β-Oxyvaleriansäure* wurde durch Verdunsten der Lösung bei — 2° in Krystallaggregaten erhalten, die $2^1/_2$ Mol. $H_2O$ enthielten und bei 105° unter fast völliger Entwässerung schmolzen. Das *Calciumsalz* krystallisirte im Gegensatz zu Spenzer's Angabe wasserfrei, obwohl es ebenso dargestellt war und sich sonst ganz gleich verhielt. Die aus der Komnenos'schen Säure abgeschiedene *βγ-Pentensäure* stimmte in allen Eigenschaften mit der von Fittig und Fränkel[1]) aus Methylparaconsäure dargestellten Aethylidenpropionsäure überein. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wurde sie fast vollständig in das isomere Lacton verwandelt. Ihr Dibromid (*βγ-Dibromvaleriansäure*), $CH_3$–CHBr CHBr–$CH_2$–COOH, in derselben Weise wie das der αβ-Pentensäure dargestellt, krystallisirte aus Ligroin in farblosen, durchsichtigen Säulen vom Schmelzp. 65 bis 65,5°. In warmem Ligroin ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Es gelang nun auch, das Dibromid der Aethylidenpropionsäure, das Fränkel nur flüssig erhalten hatte, krystallisirt zu gewinnen und seine Identität mit obigem festzustellen. Durch Vereinigung von βγ-Pentensäure mit Bromwasserstoff wurde nicht, wie früher angegeben, γ-Bromvaleriansäure, sondern ein auch bei — 20° nicht erstarrendes Gemenge von γ- und β-Bromvaleriansäure erhalten; denn beim Kochen desselben mit Wasser gingen 56,3 Proc. in Valerolacton, 12,3 Proc. in βγ-Pentensäure, 6,1 Proc. in αβ-Pentensäure, 10,4 Proc. in β-Oxyvaleriansäure über; aufserdem war noch etwas eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs entstanden. Die gleichzeitige Bildung von αβ- und βγ-Pentensäure bei der Komnenos'schen Synthese läfst sich dadurch erklären, dafs sich Propionaldehyd und Malonsäure zuerst nach der Gleichung $CH_3$–$CH_2$–CHO + $CH_2(COOH)_2$ = $CH_3$–$CH_2$–CH(OH)–CH(COOH)$_2$ condensiren und dafs das Product in Kohlensäure und β-Oxyvaleriansäure zerfällt. Diese aber liefert nach Spenzer bei der Destillation ein Gemenge von αβ- und βγ-Pentensäure.

IV. Fittig. Ueber die Krystallform der Mono- und Dibromvaleriansäure[2]). — 1. *β-Monobromvaleriansäure*, $CH_3$–$CH_2$–CHBr –$CH_2$–COOH, vom Schmelzp. 59 bis 60°, krystallisirt nach Spenzer monosymmetrisch. $a : b : c = 1,4688 : 1 : 0,4900$; $\beta = 79^0\,58'\,45''$. Beobachtete Formen: $m = (110)$, $a = (100)$, $b = (010)$, $r = (011)$, seltener $d = (\bar{1}01)$, nur einmal $e = (101)$. Winkel $r:r = 51^0\,31'$, $a:m = 55^0\,20'\,30''$, $r:a = 99^0\,1'$. Flächen

[1]) JB. f. 1890, S. 1472. — [2]) Ann. Chem. 283, 100—104.

fast immer glatt und glänzend. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optische Axenebene senkrecht zu *b*, nur wenig geneigt gegen *a*. Stumpfe Bissectrix die *b*-Axe. 2. *αβ-Dibromvaleriansäure*, $CH_3$-$CH_2$-CHBr-CHBr-COOH, vom Schmelzp. 55 bis 56°, gemessen von Stöber. System monosymmetrisch. $a:b:c = 1,2016:1:0,4808$; $\beta = 88^{0}48'$. Beobachtete Formen: $m = (110)$, $k = (011)$. Winkel $m:m = 79^{0}\,33'$, $m:k = 69^{0}\,49'$, $k:k = 51^{0}\,21'$. Die Krystalle bedecken sich an feuchter Luft schnell mit einer Flüssigkeitshaut. Nicht spaltbar. Optisch monoklin; im oberen (?) spitzen Winkel der Flächen (110) und $(1\bar{1}0)$ bildet die Auslöschung etwa 37° mit der Prismenkante. 3. *βγ-Dibromvaleriansäure*, $CH_3$-CHBr-CHBr-$CH_2$-COOH, vom Schmelzp. 65,5°, gemessen von Mackenzie. System monosymmetrisch. $a:b:c = 0,9509:1:0,8781$; $\beta = 82^{0}\,20'$. Beobachtete Formen[1]): $m = (110)$, $c = (001)$, $a = (100)$, nicht immer vorhanden, $d = (\bar{1}01)$. Winkel $m:m = 86^{0}\,36'$, $c:m = 84^{0}\,26'$, $c:d = 46^{0}\,0'$. Keine Spaltbarkeit. Optische Axenebene die Symmetrieebene. Auf *c* beobachtet man im stumpfen Winkel *β* den schiefen Austritt der optischen Axe. 4. *γδ-Dibromvaleriansäure*, $CH_2$Br-CHBr-$CH_2$-$CH_2$-COOH, aus Allylessigsäure und Brom. Schmelzp. 58°. Gemessen von Stöber. System monosymmetrisch. $a:b:c = 5,5159:1:?$; $\beta = 77^{0}\,10'$. Beobachtete Formen: $m = (110)$, $c = (001)$, $a = (100)$. Winkel $a:c = 77^{0}\,10'$, $a:m = 79^{0}\,28'$. Meistens sehr dünne, rechtwinklige Blättchen nach *a*, die gröſseren sind fast stets Zwillinge nach *a*, daher von rhombischem Habitus. Optisch monoklin. Optische Axenebene das Klinopinakoid. Die Auslöschung auf der Symmetrieebene bildet im spitzen Winkel *β* etwa 46° mit der *c*-Axe.

V. Fittig. Umlagerung der Angelicasäure und Tiglinsäure[2]). — Zum Nachweis der Umlagerung war eine möglichst scharfe Trennungsmethode der beiden Säuren nöthig. Eine solche ergab sich aus der Löslichkeit der *Calciumsalze*; das der *Tiglinsäure* ist in heiſsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und in letzterem viel weniger als das der *Angelicasäure*; in Alkohol dagegen ist umgekehrt angelicasaurer Kalk fast unlöslich, tiglinsaurer ziemlich leicht löslich. Hierdurch wird auch die Gewinnung beider Säuren aus dem Römisch-Camillenöl sehr erleichtert. Das Oel wurde nicht, wie früher angegeben[3]), unter Kochen, sondern durch zweitägiges Stehen mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme verseift, dann mit Schwefelsäure

---

[1]) Die Figur ist unrichtig bezeichnet. — [2]) Ann. Chem. 283, 105—109. — [3]) JB. f. 1879, S. 640 ff.

annähernd neutralisirt und im Dampfstrome so lange destillirt, als noch ölige Körper übergehen; darauf wird überschüssige verdünnte Schwefelsäure zugefügt und im Dampfstrome weiter destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Die Destillate werden mit Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht, die Säuren mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.: 1 Vol. Wasser) abgeschieden, fractionirt destillirt und die über 170° siedenden Theile in das Calciumsalz verwandelt. Durch 20stündiges Kochen am Rückflufskühler mit 4 Thln. Natron und 36 Thln. Wasser wurde Angelicasäure nur zu noch nicht 5 Proc. in Tiglinsäure verwandelt. Unter denselben Bedingungen, aber in concentrirterer Lösung (nur 16 Thle. Wasser), gingen etwa zwei Drittel der Angelicasäure in Tiglinsäure über. Eine Umwandlung von etwas mehr als 50 Proc. wurde auch durch blofses Erhitzen von Angelicasäure mit 15 Thln. Wasser auf 120° während 20 Stunden erzielt. Die umgekehrte Umwandlung findet nicht statt.

VI. M. Penschuck. Oxydation von Tiglinsäure und Angelicasäure[1]). — *Tiglinsäure* in 1 proc. alkalischer Lösung wird bei 0° durch eine tropfenweise zugesetzte 2 proc. Lösung von Kaliumpermanganat (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) zu *Tiglicerinsäure* = *Dioxytiglinsäure*, $C_5H_8(OH)_2O_2$, oxydirt. Diese geht nur bei sehr oft wiederholtem Schütteln mit Aether in denselben über und stellt nach Entfernung flüchtiger Bestandtheile durch längeres Kochen mit Wasser einen Syrup dar. Durch Lösen in wenig Aether und Abkühlen in einer Kältemischung wurden jedoch Krystalle der Säure erhalten, die nun aus warmem Aether umkrystallisirt werden konnten. Die wasserhellen Krystalle, welche bei 88° schmelzen, sind nach Link monosymmetrisch. $a:b:c = 1{,}0665 : 1 : 0{,}7903$; $\beta = 73^{0}26'$. Beobachtete Formen: $c = 0P(001)$, $m = \infty P(100)$, $\delta = +P\infty(\bar{1}01)$. Winkel $c:m = 78^{0}30'$, $m:m = 91^{0}16'$, $c:\delta = 45^{0}15'$. Tafelförmig nach $c$, hiernach auch vollkommen spaltbar. $c$ und $\delta$ glänzend, $m$ matt. Die Auslöschung auf der Basis und den Prismenflächen entspricht der Symmetrie; im spitzen Winkel der Prismenflächen bildet sie mit der Prismenkante etwa 25°. Die Tiglicerinsäure ist äufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig in kaltem, mehr in heifsem Aether, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Benzol. Sie ist luftbeständig, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure giebt es kein Lacton. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Zinksalzes in Wasser sehr leicht löslich und nicht

[1]) Ann. Chem. 283, 109—117.

krystallisirbar. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_9O_4)_2Ba$, trocknet zur spröden Masse ein und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_9O_4)_2Ca$, trocknet ebenfalls zu einer porcellanartigen Masse ein, ist aber auch in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_5H_9O_4Ag$, mittelst Silbercarbonat dargestellt, ist ebenfalls leicht löslich und wird beim Eindampfen reducirt; durch Aether-Alkohol wird es in weifsen, sich schnell dunkel färbenden Flocken gefällt. Das *Zinksalz*, $(C_5H_9O_4)_2Zn$, scheidet sich beim Concentriren auf dem Wasserbade in dicken, weifsen Flocken ab, die sich beim Erkalten wieder auflösen. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Das Verhalten des Zinksalzes, sich aus der kalten Lösung beim Erhitzen auszuscheiden, erleichtert die Gewinnung reiner Tiglicerinsäure; das durch wiederholte Abscheidung gereinigte Zinksalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das zur Syrupdicke abgedampfte Filtrat vom Schwefelzink erstarrt bald im Exsiccator. Aus der Angelicasäure wird auf dieselbe Art eine Dioxysäure, die *Anglicerinsäure*, $C_5H_{10}O_4$, gebildet, welche jedoch noch viel schwieriger krystallisirt zu erhalten ist als die Tiglicerinsäure. Aus 50 g Angelicasäure konnten durch langes Stehen der ätherischen Lösung des Oxydationsproductes im Eisschranke nur 2 g feste, kleine Nadeln bildende Anglicerinsäure gewonnen werden. Die einmal krystallisirte Säure ist in Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 110 bis 111° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie Tiglicerinsäure. Zur Lactonbildung ist sie ebenfalls nicht geeignet. Ihre Salze sind unkrystallisirbar. Das *Calciumsalz* ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol vollkommen unlöslich. Das *Zinksalz*, $(C_5H_9O_4)_2Zn$, ist auch in heifsem Wasser leicht löslich und erstarrt erst nach Verdunstung alles Wassers zu einer spröden Masse. Dioxysäuren aus Angelica- und Tiglinsäure sind schon von Kondakow [1]) und Melikoff [2]) erhalten worden. Ersterer hat über die Eigenschaften seiner Säuren nichts angegeben, die Angaben des letzteren sind von den obigen ganz verschieden.

VII. C. F. Baker. Umlagerung der $\beta\gamma$-Hexensäure [Hydrosorbinsäure] [3]). — Wie schon kurz angegeben ist [4]), wird auch die Hydrosorbinsäure (Schmelzp. 203,5 bis 205°) durch längeres Kochen mit 20proc. Natronlauge in die isomere $\alpha\beta$-Hexensäure, $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$, umgelagert. Das Reactionsproduct wird mit Schwefelsäure übersättigt und im Dampfstrome destillirt (der

---

1) JB. f. 1891, S. 1686. — 2) Daselbst, S. 1687. — 3) Ann. Chem. 283, 117—128. — 4) JB. f. 1891, S. 1907.

Destillationsrückstand giebt an Aether rohe *β*-Oxycapronsäure ab), die Destillate mit Soda neutralisirt und eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, um die unveränderte Hydrosorbinsäure in Caprolacton zu verwandeln, dieses nach dem Alkalisiren durch Aether ausgezogen und die alkalische Flüssigkeit nach abermaligem Ansäuern im Dampfstrome destillirt. Die so erhaltene *αβ-Hexensäure* (Schmelzp. 32,7 bis 33,1°, Siedep. 216 bis 217°) betrug höchstens 30 Proc. der Hydrosorbinsäure. Sie ist in kaltem Wasser etwas löslich, nicht viel mehr in heifsem. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt (nicht leicht) in garbenförmig gruppirten weifsen Blättern. Es ist in kaltem Wasser etwas löslicher als in heifsem, leicht löslich in Alkohol. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, bildet kleine, rechtwinklige Blättchen, in heifsem Wasser löslicher als in kaltem. Es wird aber nur bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten (neben amorphem Salz) oder aus verdünntem Alkohol. Das *Silbersalz*, $C_6H_9O_2Ag$, ein amorpher Niederschlag, kann aus heifsem Wasser in kleinen, ziemlich lichtbeständigen Nadeln erhalten werden, die sich auch bei 100° oder beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzen. Das *Cadmiumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Cd + 2H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in seideglänzenden Nadeln, die bei 100° schmelzen. Von gleichem Aussehen ist das *Zinksalz*, $(C_6H_9O_2)_2Zn + 2^1/_2 H_2O$. Die *αβ*-Hexensäure verbindet sich in Schwefelkohlenstoff leicht mit Brom zu *αβ-Dibromcapronsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CHBr-CHBr-COOH$, die, aus Schwefelkohlenstoff in weifsen Blättchen krystallisirt, sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin löst. Sie ist der Dibromcapronsäure aus Sorbinsäure und Bromwasserstoff sehr ähnlich, verhält sich aber doch beim Erhitzen etwas anders:

| Dibromcapronsäure aus Sorbinsäure: | Dibromcapronsäure aus *αβ*-Hexensäure: |
|---|---|
| Schmilzt bei 67,3 bis 68,4°, nach dem Erstarren bei 68,2 bis 68,5°. Fängt bei 130° an sich zu bräunen und bei 175° Gas zu entwickeln. | Schmilzt bei 70,5 bis 71,5°, nach dem Erstarren bei 71,1 bis 71,4°. Fängt bei 150° an sich zu bräunen und bei 200° Gas zu entwickeln. |

Hiernach sind die Säuren verschieden. Eine Lösung von *αβ*-Hexensäure in überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet nichts ab; auf Zusatz von Eis wird *β-Bromcapronsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$, in weifsen Nadeln ausgeschieden. Sie schmilzt bei 34,5 bis 35° (unter Wasser schon

bei ca. 20°), löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroin. Durch Kochen mit 10 Thln. Wasser, bis sich Alles gelöst hat (eine bis zwei Stunden), wird sie gröfstentheils (58 Proc.) in $\beta$-Oxycapronsäure, zum kleineren (31 Proc.) in Hydrosorbinsäure und $\alpha\beta$-Hexensäure verwandelt; daneben entsteht Kohlensäure und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff (Amylen?). Die vermittelst des Baryumsalzes gereinigte *$\beta$-Oxycapronsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH$, bildet ein farbloses, unkrystallisirbares Oel, das sich in Wasser leicht löst unter vorübergehender milchiger Trübung [1]). Das *Baryumsalz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, rosettenförmig gruppirten, weifsen Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Das *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$, bildet weifse, kugelige, krystallinische Aggregate, in heifsem Wasser wenig löslicher als in kaltem, unlöslich in absolutem Alkohol. Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}O_3Ag$, durch Wechselzersetzung als amorpher Niederschlag erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, verfilzten Nadeln. Es ist sowohl am Licht als bei 100° sehr beständig. Die $\beta$-Oxycapronsäure wird durch längeres Kochen mit Natronlauge theilweise (30 bis 35 Proc.) in flüchtige Säuren (hauptsächlich $\alpha\beta$-Hexensäure) verwandelt. Andererseits giebt $\alpha\beta$-Hexensäure bei derselben Einwirkung theilweise (26 bis 35 Proc.) $\beta$-Oxysäure, der Rest bleibt unverändert oder giebt daneben etwas $\beta\gamma$-Säure (Hydrosorbinsäure).

VIII. J. Feurer. Umlagerung der $\beta\gamma$-Isoheptensäure [2]). — Bei der trockenen Destillation von (100 Thln.) *Isopropylparaconsäure* [3]) entsteht neben *$\beta\gamma$-Isoheptensäure* (26 Thle.) gleichzeitig *Isopropylcitraconsäure* (14 Thle.) und *Isopropylitaconsäure* (2,5 Thle.), während 20 Proc. oder mehr Paraconsäure unverändert übergehen. Bei der Destillation des zuvor von etwas Lacton befreiten Productes im Dampfstrome bleiben die beiden letzteren Säuren zurück; die übergehenden beiden ersteren werden mittelst der Ba-Salze getrennt, von denen das der $\beta\gamma$-Isoheptensäure in verdünntem Alkohol leicht löslich, das der Isopropylcitraconsäure darin unlöslich ist. Bei längerem Kochen der $\beta\gamma$-Isoheptensäure mit überschüssiger 10 proc. Natronlauge gehen etwa 40 Proc. in $\alpha\beta$-Isoheptensäure über, die von der unveränderten $\beta\gamma$-Säure zunächst durch das

[1]) Die rohe, aus Bromcapronsäure oder bei der Darstellung der $\alpha\beta$-Hexensäure (s. oben) erhaltene $\beta$-Oxysäure löste sich selbst bei längerem Kochen in Wasser *nicht* (vielleicht in Folge einer Anhydridbildung?). — [2]) Ann. Chem. 283, 129—138. — [3]) JB. f. 1890, S. 1477; daselbst wird die $\beta\gamma$-Isoheptensäure Isoheptylensäure genannt.

Calciumsalz getrennt wird (der Rest der $\beta\gamma$-Säure wird als Lacton entfernt). Daneben entsteht $\beta$-Oxyisoheptylsäure. *$\alpha\beta$-Isoheptensäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH=CH-COOH$, schmilzt bei 16,5° und bleibt dann lange flüssig. In Wasser ist sie wenig löslich, äufserst leicht in den organischen Lösungsmitteln. Am schönsten krystallisirt sie aus dem flüssigen Gemenge mit der $\beta\gamma$-Säure bei niederer Temperatur. Sie siedet fast ganz unzersetzt bei 227 bis 228°. Das charakteristische *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen der warm gesättigten Lösung in langen, concentrisch zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es verliert an der Luft allmählich fast alles Wasser. Im Gegensatz zum wasserhaltigen Salze ist das wasserfreie, welches sich beim Eindampfen der Lösung in der Wärme als zähe, schwammige Masse abscheidet, in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba + 7^1/_2 H_2O$, vermag nur zwischen 0 und 10° deutlich zu krystallisiren, und zwar in Blättchen oder flachen Nadeln, die frisch durchsichtig und glasglänzend sind, aber schnell verwittern. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}O_2Ag$, ist ein käsiger Niederschlag; seine gesättigte Lösung in kochendem Wasser scheidet schon bei 60 bis 70° den gröfsten Theil des Salzes in glänzenden Blättchen ab. *$\alpha\beta$-Dibromisoheptylsäure*, $(CH_3)_2-CH-CH_2-CHBr-CHBr-COOH$, aus der Heptensäure durch Vereinigung mit Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten, wird durch Umkrystallisiren aus letzterem in gut ausgebildeten, bei 116 bis 117° schmelzenden Krystallen erhalten, die dem monosymmetrischen System angehören. $a:b:c = 0{,}732:1:0{,}641$; $\beta = 58^0\,0'\,9''$. Beobachtete Formen: $m = \infty P$ (110), $c = 0P$ (001), $b = \infty P\grave{\infty}$ (010), $p = +P$ $(11\bar{1})$. Meist tafelförmig nach $b$. Winkel $001:110 = 63^0\,15'$, $110:1\bar{1}0 = 63^0\,42'$, $001:\bar{1}10 = 59^0\,47'$. Bruch muschelig. Die opische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene, auf $b$ treten beide Axen aus. *$\beta$-Bromisoheptylsäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$, aus $\alpha\beta$-Isoheptensäure und Bromwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in feinen aggregirten Nadeln vom Schmelzp. 26 bis 27° und ist in allen organischen Lösungsmitteln äufserst leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser bis zur vollständigen Auflösung werden von der $\beta$-Bromisoheptylsäure 49,0 Proc. in $\beta$-Oxysäure, 11,0 Proc. in $\alpha\beta$-Isoheptensäure, 10,7 Proc. in $\beta\gamma$-Isoheptensäure verwandelt; aufserdem entsteht *Hexylen*. Die eben erwähnte, sowie die bei der Darstellung der $\alpha\beta$-Säure als Nebenproduct (s. oben) erhaltene *$\beta$-Oxyisoheptylsäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH$, wird zunächst als gelbes Oel erhalten, das im Exsiccator krystallinisch

erstarrt. Man reinigt sie durch Lösen in möglichst wenig Aether und Zusatz von $^1/_3$ Vol. Ligroin, wodurch nach 24 Stunden die Säure in ausgebildeten Krystallen abgeschieden wird oder durch Schütteln mit kaltem, zur Lösung ungenügendem Wasser, wobei die Verunreinigungen ungelöst bleiben. Sie schmilzt bei 64,5°, krystallisirt aus Wasser nur unterhalb 10° (oberhalb 10° scheidet sie sich flüssig ab), ist leicht löslich in Chloroform, Aether und warmem Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. Sie ist sehr beständig, erträgt langes Erhitzen auf 100° oder Kochen mit Wasser ohne Veränderung. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt bei Zimmertemperatur in undurchsichtigen Warzen. Ebenso das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$, welches aber an der Luft verwittert. Beim Abdampfen der Lösung geben beide Salze eine zähe Haut, die sich beim Erkalten wieder löst[1]). Das *Silbersalz*, $C_7H_{13}O_3Ag$, wird durch Fällung in kleinen Schüppchen erhalten, die sich in heifsem Wasser leicht lösen. Das Salz ist sehr beständig. Bei langsamer Destillation der β-Oxyisoheptylsäure gingen 46,8 Proc. unverändert über, 39,8 Proc. wurden in αβ-Isoheptensäure, 0,7 Proc. in βγ-Isoheptensäure verwandelt, Lacton oder γ-Oxysäure wurde nicht gebildet. Bei 30stündigem Kochen der β-Oxyisoheptylsäure mit überschüssiger 10proc. Natronlauge bleiben 74,4 Proc. unverändert, 19,5 Proc. wurden in αβ-, 6,8 Proc. in βγ-Isoheptensäure übergeführt, γ-Oxysäure oder deren Lacton war nicht entstanden. Von αβ-Isoheptensäure blieben bei derselben Behandlung 59,4 Proc. unverändert, 14,8 Proc. gingen in β-Oxyisoheptylsäure, 13,2 Proc. in βγ-Isoheptensäure über.

IX. A. Silberstein. Oxydationsproducte der βγ- und αβ-Isoheptensäure[2]). — Wird βγ-Isoheptensäure, $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2COOH$, in derselben Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt, wie es für die Angelica- und Tiglinsäure beschrieben ist (S. 838), so werden als Hauptproducte Oxalsäure und *Oxyisoheptolacton*, $(CH_3)_2CH-\overset{\ulcorner\!-\!-\!-\!-\!-\!-O-\!-\!-\!-\!-\!-\!\urcorner}{CH-CH(OH)-CH_2-CO}$, erhalten und nach bekannten Methoden von einander getrennt. Das Lacton krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Aether (in dem es schwer löslich ist) oder Wasser in langen, farblosen Nadeln, aus verdünnten bei langsamem Verdunsten in schönen Krystallen, die nach Stuber dem monosymmetrischen Systeme angehören. $a : b : c = 2{,}1494 : 1 : 1{,}2600$;

---

[1]) Dieses Verhalten zeigen viele der in diesem Artikel beschriebenen Ba- und Ca-Salze, auch wo es nicht besonders erwähnt ist. — [2]) Ann. Chem. 283, 269—279.

$\beta = 78^\circ 3'$. Beobachtete Formen: $\infty P \infty$ (100), $0P$ (001), $P\infty$ (101), $\infty P$(110). Winkel (100):(001) = 78° 3', (100):(110) = 64° 34', (001):(101) = 33° 8'. Die Krystalle sind meistens tafelartig nach (100), weniger häufig prismatisch nach (110), selten tafelartig nach (001). Vorzüglich spaltbar nach (100). Das Lacton schmilzt bei 112° und ist schon bei 85° merklich flüchtig. Beim Kochen mit starken Basen liefert es die *Salze der $\beta\gamma$-Dioxyheptylsäure*, die selbst nicht isolirt werden konnte. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{13}O_4)_2Ba$ (lufttrocken), ist in heifsem Wasser erheblich löslicher als in kaltem und krystallisirt beim Erkalten in lebhaft glänzenden Blättchen. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$, ist leichter löslich als das vorige und krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung in kleinen Blättchen. Es verwittert an trockener Luft. Das *Silbersalz*, $C_7H_{13}O_4Ag$, scheidet sich aus vermischten concentrirten Lösungen von Calciumsalz und Silbernitrat alsbald krystallinisch aus; aus siedender, wässeriger Lösung krystallisirt es in Rosetten. Am Lichte färbt es sich bald dunkel. Langsam destillirt, zerfällt das Oxyisoheptolacton fast glatt in Wasser und *Isoheptenlacton*, $(CH_3)_2CH$ $-C{=}CH-CH_2-CO$ (C und CO durch —O— verbunden), eine farblose, in Wasser untersinkende und darin schwer lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 225 bis 230°. Es läfst sich nicht mit kohlensaurem Kali entwässern, weil dieses bald Salzbildung veranlafst. Basen wirken darauf unter Bildung von *$\delta$-Dimethyllävulinsäure*, $(CH_3)_2-CH-CO-CH_2-CH_2-COOH$; so entsteht beim Erwärmen mit Barytwasser das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba$, das sich aus heifsem Alkohol als krystallinisches Pulver abscheidet. In Wasser ist dasselbe äufserst löslich. Es schmilzt schon bei 100°. Durch Zersetzen desselben mit Salzsäure und Schütteln mit Aether wurde die freie Säure erhalten, die aus Ligroin bei 0° in langen Nadeln vom Schmelzp. 41° krystallisirt, sich in Wasser und Aether sehr leicht, in kaltem Ligroin schwer löst. Durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge wird das Oxyisoheptolacton bezw. die $\beta\gamma$-Dioxyisoheptylsäure nicht verändert. *$\alpha\beta$-Isoheptensäure* giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt kein Lacton, sondern neben Oxalsäure (die als Calciumsalz entfernt wird) 15 bis 20 Proc. *$\alpha\beta$-Dioxyisoheptylsäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-COOH$. Diese krystallisirt aus Aether oder Benzol in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Chloroform, Benzol. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_4)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus der heifsen Lösung in harten, in kaltem Wasser schwer löslichen Drusen. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{13}O_4)_2Ba$

$+H_2O$, bildet bei langsamem Verdunsten kleine Warzen, in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_7H_{13}O_4Ag$, scheidet sich aus den heifs vermischten Lösungen des Ca-Salzes und Silbernitrat beim Erkalten in mikroskopischen Kryställchen ab; es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich. Die $\alpha\beta$-Dioxyisoheptylsäure ist zur Lactonbildung nicht befähigt (Unterschied von der $\beta\gamma$-Säure), auch wird sie durch längeres Kochen mit Natronlauge nicht verändert.

X. S. Weil. Umlagerung der $\beta\gamma$-Isoctensäure [1]). — Zur Darstellung der *$\beta\gamma$-Isoctensäure* wurde Isobutylparaconsäure [2]) in Mengen von 10 bis 15 g destillirt. Das Destillat wurde von Isooctolacton durch Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether befreit, dann wieder angesäuert und mit Dampf destillirt; hierbei gehen $\beta\gamma$-Isoctensäure und *Isobutylcitraconsäureanhydrid* über, während Isobutylitaconsäure und unveränderte Isobutylparaconsäure im Rückstande bleiben. Zur Trennung der beiden ersten wird das Destillat mit Baryumcarbonat behandelt, wodurch ein Theil der Citraconsäure abgeschieden wird, das Filtrat zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol aufgekocht, worin sich nur der isoctensaure Baryt löst. Die aus letzterem isolirte Säure destillirte glatt bei 232°. *Isobutylcitraconsaurer Baryt*, $C_9H_{12}O_4Ba$, wird durch Erhitzen seiner kalten, wässerigen Lösung als sehr schwer lösliches Salz gefällt. Die daraus durch Salzsäure und Ausziehen mit Aether isolirte *Isobutylcitraconsäure*, $C_9H_{14}O_4$, krystallisirt aus Chloroform und Ligroin schön und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 75 bis 80°. Durch Kochen der Isoctensäure mit Natronlauge in der gewohnten Weise wird neben $\beta$-Oxyisoctylsäure *$\alpha\beta$-Isoctensäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$, erhalten als leicht flüssiges Oel, das bei $-18^0$ in durchsichtigen Blättern erstarrt und dann erst bei $+3^0$ wieder schmilzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht flüchtig mit Wasserdampf. Siedep. 239 bis 240°. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, krystallisirt nur bei tiefen Temperaturen und bildet dicke, durchsichtige Blättchen. Beim Eindampfen giebt es dagegen eine dicke Haut, die sich beim Erkalten wieder löst [3]). Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$, konnte aus Wasser überhaupt nicht krystallisirt gewonnen werden, aus verdünntem Alkohol nur in bald klebrig werdenden Krystall-

---

[1]) Ann. Chem. **283**, 279—291. — [2]) JB. f. 1890, S. 1478. — [3]) Das zum Vergleich dargestellte Salz der $\beta\gamma$-Säure verhielt sich ebenso, krystallisirte aber bei längerem Stehen im Eiskeller in Büscheln seideglänzender Nadeln.

aggregaten. Das *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_2Ag$, wurde als weifser, käsiger, in heifsem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten, der sich am Lichte gelb färbte. Mit Brom vereinigt sich die $\alpha\beta$-Isoctensäure zu *$\alpha\beta$-Dibromisoctylsäure*, $C_8H_{14}Br_2O_2$, welche aus Ligroin bei 0° in Büscheln undurchsichtiger Nadeln vom Schmelp. 58 bis 59° krystallisirt; mit Bromwasserstoffsäure zur ölförmigen *$\beta$-Bromisoctylsäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$, die bei anhaltendem Kochen mit Wasser zu 43,9 Proc. in $\beta$-Oxysäure, zu 27,9 Proc. in $\alpha\beta$-Isoctensäure und zu 12,0 Proc. in $\beta\gamma$-Isoctensäure umgewandelt wurde. Zugleich entstand ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. *$\beta$-Oxyisoctylsäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH$, entsteht aus ihrer Lösung in wenig Schwefelkohlenstoff durch viel siedendes Ligroin beim Erkalten in Rosetten seideglänzender Nadeln vom Schmelzp. 36 bis 37°. Die krystallisirte Säure löst sich in Wasser leicht, scheidet sich daraus aber als Oel ab (selbst bei 0°) und löst sich dann sehr schwer wieder auf. In $CS_2$, Aether und Chloroform ist sie sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Büscheln undurchsichtiger Nadeln. Es wird bei 100° wasserfrei. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca + H_2O$, wird ebenso wie das Ba-Salz in kleinen warzenförmigen Gruppen gewonnen. Das *Silbersalz*, $C_8H_{15}O_3Ag$, ist in heifsem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen glänzenden Schüppchen aus. Bei anhaltendem Kochen der Oxysäure mit überschüssigem Natron blieben 52,5 Proc. unverändert, 23 Proc. wurden in $\alpha\beta$-Isoctensäure, 10,5 Proc. in $\beta\gamma$-Isoctensäure verwandelt. $\alpha\beta$-Isoctensäure lieferte bei derselben Behandlung 13,7 Proc. $\beta\gamma$-Säure.

XI. F. de Vos. Oxydationsproducte der $\beta\gamma$- und $\alpha\beta$-Isoctensäure[1]. — 1. Durch Oxydation von $\beta\gamma$-Isoctensäure mit 2proc. Kaliumpermanganatlösung wurde neben kleinen Mengen von Isovaleraldehyd und gröfseren von Oxalsäure *Oxyisoctolacton*, $(CH_3)_2-CH-CH_2-\overline{CH-CH(OH)-CH_2-CO}$ (Ringschluss über O zwischen CH und CO), erhalten als dickes, farbloses Liquidum. In ganz reinem Zustande (erhalten durch Kochen mit Barytwasser, Zersetzung des umkrystallisirten Salzes mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether) ist es jedoch fest und krystallisirt aus Aether auf Zusatz von Ligroin in sehr hygroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 33 bis 34°. In Wasser, Alkohol, Aether löst es sich leicht. In wässeriger Lösung ist es auch beim Kochen beständig; durch Kochen mit starken Basen entstehen Salze der

[1]) Ann. Chem. 283, 291—297.

*$\beta\gamma$-Dioxyisoctylsäure.* Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{15}O_4)_2Ba$, krystallisirt aus siedendem Wasser in schwer löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_4)_2Ca$, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in dünnen Blättchen von spitz rhombischem Umrifs. Das *Silbersalz*, $C_8H_{15}O_4Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, am Licht sich bräunenden Flittern. Durch Kochen mit 10 proc. Natronlauge wird das Lacton nicht weiter verändert, bei langsamem Destilliren zerfällt es in Wasser und das ungesättigte *Isoctenlacton*, $(CH_3)_2-CH-CH_2-C{=}CH-CH_2-CO$ (O-Brücke zwischen C und CO), das sich von dem unveränderten Lacton durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdampf leicht trennen läfst. Beim Kochen mit Barytwasser geht es glatt in *Isopropyllävulinsäure*, $C_8H_{14}O_3$, über, die aus heifsem Ligroin in farblosen, bei 47° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Ihr *Baryumsalz*, $(C_8H_{13}O_3)_2Ba$, ist eine gummiartige, in Wasser und Alkohol äufserst leicht lösliche Masse; ebenso löslich ist das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_3)_2Ca + 3H_2O$, das jedoch beim Erkalten der heifsen, wässerigen Lösung krystallisirt. Das *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_3Ag$, scheidet sich aus heifser Lösung in kleinen, farblosen Krystallen ab. 2. $\alpha\beta$-Isoctensäure gab bei der Oxydation geringe Mengen von Aldehyd, Oxalsäure und *$\alpha\beta$-Dioxyisoctylsäure*, $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-COOH$, die mittelst des Calciumsalzes getrennt wurden. Sie wird am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt und so in kleinen, glänzenden, bei 106° schmelzenden Blättchen gewonnen. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether und kaltem Benzol schwer löslich. Zur Lactonbildung ist sie unfähig; ebenso wird sie durch langes Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Ihr *Baryumsalz*, $(C_8H_{15}O_4)_2Ba$, bildet büschelförmig vereinigte, in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_4)_2Ca$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_8H_{15}O_4Ag$, wird aus heifsem Wasser beim Erkalten in undeutlichen Krystallen erhalten. *S.*

C. Moureu. Beitrag zum Studium der Acrylsäure und ihrer Derivate[1]). — Der Verfasser hat seine[2]) Untersuchung über *Acrylsäure* im Zusammenhange ausführlich mitgetheilt. *S.*

W. Massot. Ueber die Condensation von Aceton mit Malon-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 2, 145—212. — [2]) JB. f. 1893, S. 688, 697, 698, 959, 960, 1007, 1451.

säure zu β-Dimethylacrylsäure[1]). — Komnenos[2]) hatte ohne Erfolg versucht, Claisen's Methode der Darstellung ungesättigter Säuren durch Erhitzen von Aldehyden mit Malonsäure und Essigsäure oder deren Anhydrid auf Aceton anzuwenden. Massot fand, dafs man unter Anwendung von Essigsäureanhydrid (etwas mehr als 1 Mol.), das man im Wasserbade unter Rückflufs auf 1 Mol. Malonsäure und überschüssiges (4 Mol.) Aceton einwirken läfst, zu der gesuchten Isopropylidenessigsäure gelangt. Das Erhitzen wird bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung fortgesetzt (drei Tage), dann werden Aceton und Essigsäure abdestillirt und der Rückstand im Dampfstrome destillirt, so lange als das Destillat trübe ist. Dasselbe erfüllt sich bald mit Krystallnadeln, die zunächst durch Destillation [190 bis 200°][3]), dann durch Umkrystallisiren aus 14 Thln. heifsen Wassers gereinigt werden. Die beim Erkalten abgeschiedenen langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 69° sind *Isopropylidenessigsäure* oder *β-Dimethylacrylsäure*, entstanden nach der Gleichung $(CH_3)_2CO + CH_2(COOH)_2 = (CH_3)_2C{=}CH{-}COOH + H_2O + CO_2$. Sie verbindet sich in Schwefelkohlenstoff gelöst im Dunklen leicht mit 1 Mol. Brom zu *α-β-Dibromisovaleriansäure*, $(CH_3)_2CBr{-}CHBr{-}COOH$. Diese wird nach dem Verdunsten von Schwefelkohlenstoff und überschüssigem Brom durch einen Luftstrom aus warmem Petroleumhexan in kurzen, dicken Prismen vom Schmelzp. 105,6 bis 106,8° erhalten[4]). Die Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze trüben sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung des öligen *α-Bromisobutylens*, $(CH_3)_2CH{=}CHBr$, welches mit dem sogenannten Isocrotonylbromür[5]) identisch ist. Siedep. 99°. $D_4^{2,8} = 1{,}3193$ bezw. 1,3205. Mit Brom verbinden sich beide zu einem *Tribromid*, $C_4H_7Br_3$, vom Siedep. 121 bis 123° (57 mm). Wird die Dibromisovaleriansäure (z. B. 30 g) unter Kühlung mit 10 proc. Kalilauge gesättigt, dann noch dieselbe Menge Kalilauge zugefügt und stehen gelassen, so wird nur ein Theil in α-Bromisobutylen (5,81 g) verwandelt, ein anderer durch blofse Abspaltung von Bromwasserstoff in *α-Brom-β-dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2{=}CBr{-}COOH$, (12,65 g) übergeführt, welche, durch Schwefelsäure gefällt, aus Petroleumhexan in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 87,5 bis 88,5° krystallisirt. In

[1]) Ber. 27, 1225—1228. — [2]) JB. f. 1883, S. 963. — [3]) Hierbei bleibt ein Rückstand, welcher, aus heifsem Wasser oder warmem Petroleumäther umkrystallisirt, ein gelbes Pulver von sauren Eigenschaften und dem Schmelzp. 109 bis 110° darstellt. Die Analyse schien zur Formel $C_8H_8O_4$ zu führen. — [4]) Vgl. Ustinoff, JB. f. 1886, S. 1357. — [5]) Caventou, JB. f. 1863, S. 506; Butlerow, JB. f. 1870, S. 489.

bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure eingetragen, verbindet sie sich damit langsam zur $\alpha\beta$-Dibromvaleriansäure. Schwieriger ist die *Chlorverbindung der Dimethacrylsäure*, $C_5H_8Cl_2O_2$, rein zu erhalten, da gleichzeitig Substitution eintritt. Sie ist ölförmig. Beim Behandeln mit Kali entsteht daraus aufser dem nicht rein erhaltenen *α-Chlorisobutylen* eine *α-Chlordimethylacrylsäure*, $C_5H_7ClO_2$, welche in Nädelchen vom Schmelzp. 80 bis 81° krystallisirt. *S.*

M. Weinig. Ueber Dimethylacrylsäure [1]). — Die *Dimethylacrylsäure* [2]) war bisher schwer zugänglich. Ihr Ester kann durch fünf- bis sechsstündiges Kochen von *α-Bromisovaleriansäureester* [3]) mit dem anderthalbfachen Gewicht Diäthylanilin [4]) in mit Steigrohr versehenem Kolben leicht erhalten werden. Das Rohproduct, eine braune, krystallinische Masse, wird mit Salzsäure versetzt, bis keine Erwärmung mehr bemerkbar ist, dann von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und fractionirt (Ausbeute 90 Proc. der berechneten). Der so gewonnene, noch etwas Brom enthaltende *Dimethacrylsäureester* ist eine farblose Flüssigkeit von obstartigem Geruch und bitterem Geschmack. Siedep. 151° (uncorr.), $D_{21}^{22} = 0{,}922$. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die üblichen. Er wird durch wässerige Kalilauge sehr schwer verseift, durch alkoholische auch erst bei 12- bis 14 stündigem Kochen. Die freie Säure wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und heifsem, verdünntem Alkohol gereinigt. Farblose, monosymmetrische Krystalle, bald tafelförmig, bald nadelförmig, vom Schmelzp. 69 bis 69,2°, sehr flüchtig und bei 100° in glitzernden Nädelchen sublimirend. Das *Ammoniumsalz* bildet tafelförmige Krystalle; seine wässerige Lösung giebt keinen Niederschlag mit den Salzen von Ca, Ba, Mg, Mn, Co; Niederschläge mit den Salzen von Al (flockig), Zn (flockig, im Ueberschufs löslich), Ur (gelbgrün, krystallinisch), $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ (hell lederbraun, amorph), Cd (krystallinisch), Pb (amorph), Cu (dunkelgrün), Ag (krystallinisch),

---

[1]) Ann. Chem. 280, 252—258. — [2]) Vgl. JB. f. 1879, S. 644. — [3]) Dargestellt nach Schleicher (JB. f. 1891, S. 1683) mit der von Weinig (dieser JB., S. 826) für die Darstellung des α-Brompropionsäureesters angegebenen Verbesserung. — [4]) Nach einer Beobachtung von Volhard (unveröffentlichte Untersuchung) können tertiäre Basen zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus solchen Körpern verwendet werden, welche, wie die Ester organischer Säuren, durch Anilin weiter verändert werden, ohne dafs eine weitere Einwirkung stattfindet. Dimethylanilin bewirkt aber die Reaction nicht, vielleicht in Zusammenhang mit der Unkrystallisirbarkeit seiner Salze.

Sublimat (weifs, amorph), Mercuronitrat (weifs, bald grau werdend). Analysirt sind: das *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 4H_2O$. Radial gruppirte Nadeln, leicht löslich in Alkohol. Wird erst bei 130 bis 140° wasserfrei. *Cadmiumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Cd + 2H_2O$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen. Beginnt bei 165° zu schmelzen und sich zu zersetzen. *Kupfersalz*, $(C_5H_7O_2)_2Cu$ (lufttrocken). Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Ammoniak. Färbt sich bei 110° gelbgrün. Das *Silbersalz*, $C_5H_7O_2Ag$, weifser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure, wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln erhalten, die sich am Lichte bräunlich färben. Bei 100° wird es dunkelbraun. *S.*

R. Otto. Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren *α-Methyl-β-chlorcrotonsäuren* aus der *α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure* [1]). — Es wird mitgetheilt, dafs nach erneuter Untersuchung nicht nur das Natronsalz der letzteren Säure [2]), sondern auch die freie Säure bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre neben der bei 73° schmelzenden, leichter löslichen α-Methyl-β-chlorcrotonsäure, $CH_3-CCl=C(CH_3)COOH$, auch die bei etwa 55° schmelzende, schwerer lösliche, stereoisomere Form liefert. *S.*

R. Otto. Die krystallographischen Eigenschaften der beiden stereoisomeren *α-Methyl-β-chlorcrotonsäuren* aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure [3]). — Eine neue, von L. Brugnatelli ausgeführte krystallographische Untersuchung führte bezüglich der bei 50 bis 60° schmelzenden Form zu anderen Resultaten als den früher von Kloos [4]) erhaltenen, bezüglich der Form vom Schmelzp. 73° zu übereinstimmenden. 1. Die Säure vom Schmelzp. 50 bis 60° krystallisirt aus Essigester, Alkohol oder Wasser in sehr feinen, glänzenden Lamellen, deren vollkommenste Ausbildung einen sechsseitigen Umrifs ⬡ (α) mit dem Winkel = circa 122° zeigte. Die Krystalle sind optisch zweiaxig, die Auslöschung geht parallel und normal zur Längsrichtung der Lamellen; durch diese tritt aber weder eine Axe, noch eine Mittellinie aus. 2. Die Säure vom Schmelzp. 73° krystallisirt aus Essigester oder Alkohol in durchsichtigen, glasglänzenden Krystallen des monosymmetrischen Systems. $a:b:c = 0,9232 : 1 : 1,2421$. $\beta = 83^\circ 23'$. Beobachtete Formen:

[1]) Ber. 27, 948—949. — [2]) JB. f. 1890, S. 1642. — [3]) Ber. 27, 1351—1352. — [4]) In dem Referat (JB. f. 1890, S. 1642) nicht erwähnt.

$c = (001)$, $b = (010)$, $o = (111)$, $p = (\bar{1}11)$. Winkel $(010):(111) = 55^{\circ}4'$, $(010):(\bar{1}11) = 52^{\circ}2'$, $(001):(\bar{1}11) = 65^{\circ}5'$. Die Krystalle sind entweder tafelförmig nach *c*, oder tafelförmig nach *b*, seltener von octaëdrischem Aussehen durch Vorherrschen von *o* und *p*. Optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Auf *b* macht eine Auslöschungsrichtung mit (001) im stumpfen Winkel $\beta$ einen Winkel von etwa 23°; dies ist die Richtung der ersten Mittellinie. Durch *c* tritt diese Mittellinie und eine Axe heraus. Dispersion der Axen sehr grofs, $\varrho < v$. Doppelbrechung sehr stark, negativ. *S.*

W. H. Perkin jun. Derivate von Tetramethylen[1]). — Freund und Gudeman[2]) haben angegeben, dafs das Amid der Tetramethylencarbonsäure mit Brom und Kali nur Spuren von Tetramethylenamin gebe. Dies trifft aber nur für das von ihnen angewendete unreine Amid (Schmelzp. 138°) zu. Das reine *Tetramethylencarbonsäureamid*, $C_4H_7CONH_2$, schmilzt bei 153° und wird bereitet, indem man unter guter Kühlung das Chlorid der Säure[3]) (10 g) in stärkstes wässeriges Ammoniak (100 g) langsam eintropft. Es scheidet sich in glitzernden Täfelchen aus, die nöthigenfalls aus Aether umkrystallisirt werden können. Es sublimirt in irisirenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Gegen kochendes Alkali ist es sehr beständig, wird aber von concentrirter Salzsäure leicht hydrolysirt[4]). Durch Brom und Kalilauge wird es in bekannter Weise (die Art des Operirens ist näher angegeben) in *Tetramethylenamin*, $C_4H_7NH_2$, übergeführt, welches von beigemischtem Ammoniak durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Alkohol getrennt wird. Das Tetramethylenamin ist flüssig, siedet bei 82°, hat einen starken, amylaminartigen Geruch und löst sich in Wasser unter Erwärmung. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an und giebt mit Salzsäure starke Nebel. Das *salzsaure Salz*, $C_4H_9N, HCl$, krystallisirt aus Alkohol in langen, gestreiften Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_4H_9N)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heifsem Wasser in tief orangefarbenen Octaëdern; in kaltem Wasser ist es wenig löslich. Eine Lösung des salzsauren Salzes in (4 Thln.) Wasser wird durch allmählich eingetragenes Silbernitrit leicht zersetzt unter Entwickelung von Stickstoff. Die glatt verlaufende Reaction wird in der Kälte ausgeführt, durch

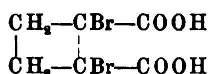
---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 950—978. — [2]) JB. f. 1888, S. 1840. — [3]) Chem. Soc. J. 59, 41. — [4]) Hierauf wurde auch die N-Bestimmung basirt; die Dumas'sche Methode gab viel zu hohe Zahlen in Folge der Beimischung unverbrannten Kohlenwasserstoffs (Aethylen?) zum Stickstoff.

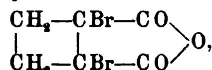
kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt, dann das gebildete *Hydroxytetramethylen*, $C_4H_7.OH$, mit Aether ausgezogen. Es bildet eine wie Butylalkohol riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 123°. Kalte rauchende Bromwasserstoffsäure scheint darauf nur wenig einzuwirken; durch einstündiges Kochen mit einem grofsen Ueberschufs derselben wurde ein schweres Oel erhalten, das durch Fractioniren in zwei Antheile zerlegt wurde: 1. *Bromtetramethylen*, $C_4H_7Br$, vom Siedep. 104° (760 mm) und dem Geruch des Isobutylbromids; 2. *1-3-Dibrombutan*, $CH_3-CHBr-CH_2-CH_2Br$, durch Addition von HBr unter Sprengung des Ringes entstanden, vom Siedep. 173 bis 174° (737 mm) und wie Trimethylenbromid riechend. Die Structur dieses bis dahin unbekannten Dibrombutans wurde festgestellt durch seine Identität mit dem aus Aldol, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$, durch Bromwasserstoff erhaltenen Product, dessen Darstellung eingehend beschrieben wird. *Chlortetramethylen*, $C_4H_7Cl$, wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxytetramethylen erhalten als ein nicht unangenehm riechendes Oel vom Siedep. 85°. Durch fünfstündiges Erhitzen mit gepulvertem Jodkalium und Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 120 bis 125° wurde es etwa zur Hälfte in *Jodtetramethylen*, $C_4H_7J$, umgewandelt. Dabei trat freies Jod auf, das durch Natriumhydrosulfit entfernt wurde. Das Jodid ist ein schweres Oel vom Siedep. 138°, das am Lichte schnell braun wird. Zinkstaub und Salzsäure wirken darauf unter Bildung eines sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffs (Tetramethylen?), dessen Feststellung an der geringen Menge scheiterte. Auch die Bildung des erwarteten Kohlenwasserstoffs $C_4H_6$ durch Erhitzen des Jodids mit Chinolin konnte nicht sichergestellt werden; der erhaltene, bei 33 bis 35° siedende Körper war trotz vorheriger Behandlung mit Natrium nicht frei von Halogen, er entfärbte aber Permanganat und Brom augenblicklich. — Die *Siedepunkte der Tetramethylenderivate* liegen durchweg etwas über denen der normalen Butylverbindungen:

| *Tetramethylenderivate* | Siedep. | *Butanderivate* | Siedep. | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| $C_4H_7COOH$ . . . . . . . . | 195° | $C_4H_9COOH$ . . . | 186° | +9 |
| $C_4H_7NH_2$ . . . . . . . . . | 82 | $C_4H_9NH_2$ . . . . | 76 | +6 |
| $C_4H_7OH$ . . . . . . . . . . | 123 | $C_4H_9OH$ . . . . | 116 | +7 |
| $C_4H_7Cl$ . . . . . . . . . . | 85 | $C_4H_9Cl$ . . . . . | 77 | +8 |
| $C_4H_7Br$ . . . . . . . . . . | 104 | $C_4H_9Br$ . . . . . | 100 | +4 |
| $C_4H_7J$ . . . . . . . . . . . | 138 | $C_4H_9J$ . . . . . . | 131 | +7 |

*Dibromtetramethylendicarbonsäure:*



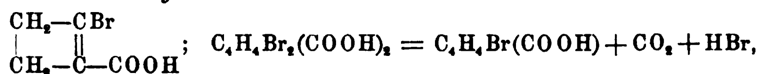
wird erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Brom und amorphem Phosphor auf Tetramethylendicarbonsäureanhydrid [1]) nach der Methode von Hell-Volhard-Zelinsky. Die zunächst durch fractionirte Destillation bei 70 mm Druck gereinigte Säure wird behufs weiterer Reinigung aus warmer Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) wiederholt umkrystallisirt. Sie scheidet sich daraus beim Erkalten in glitzernden Krystallen aus, die bei 202 bis 205° unter Gasentwickelung schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und auch in Wasser; aus concentrirter warmer wässeriger Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in glänzenden Blättchen. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag des *Silbersalzes*, welcher sich in Salpetersäure klar löst, also kein Bromsilber enthält; dieses bildet sich erst beim Erwärmen. Der *Methylester*, $C_4H_4Br_2(COOCH_3)_2$, wird am einfachsten erhalten, indem man das Rohproduct aus Tetramethylendicarbonsäureanhydrid, Brom und Phosphor (welches das Bromid der Säure enthält) nach dem Abblasen des freien Broms in dünnem Strahle, ohne zu kühlen, in überschüssigen Methylalkohol gieſst. Man kühlt dann, setzt Wasser zu und extrahirt mit Aether. Aus dem fractionirten Aetherrückstande (185 bis 200° bei 50 mm) bilden sich allmählich harte, farblose Krystalle des Esters, die, durch Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther gereinigt, bei 88 bis 89° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und heiſsem Petroläther lösen. Aus Methylalkohol wird er in glitzernden, federartigen Krystallen erhalten. Ein groſser Theil des fractionirten Productes bleibt jedoch dauernd flüssig und enthält daher vielleicht eine stereoisomere Form des Esters, da der Bromgehalt annähernd richtig ist. *Dibromtetramethylendicarbonsäureanhydrid:*



wird durch kurzes Kochen der freien Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten und bildet nach dem Verdunsten des überschüssigen Anhydrids schöne, farblose, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 103 bis 104°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und sieden-

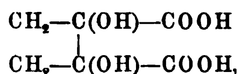
[1]) Perkin, Chem. Soc. J. 65, 572; vgl. diesen JB. unter: ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

dem Petroläther. An feuchter Luft giebt es die Säure zurück, ebenso beim Lösen in warmem Wasser. Letztere ist daher als *cis*-Modification aufzufassen. Es gelang nicht, sie durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (1,49) in eine *trans*-Form umzuwandeln. Die Einwirkung verschiedener Basen (Baryt, Kali, Silberoxyd, Chinolin, Dimethylanilin) auf Dibromtetramethylendicarbonsäure wurde in der Erwartung untersucht, alles Brom als Bromwasserstoff abzuspalten; indessen führte die Reaction in allen Fällen zu einer *Bromdihydrotetrencarbonsäure:*



$$C_4H_4Br_2(COOH)_2 = C_4H_4Br(COOH) + CO_2 + HBr,$$

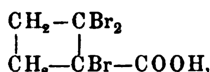
nur mit Silberoxyd wurde daneben, und zwar als Hauptproduct, *Dioxytetramethylendicarbonsäure*:



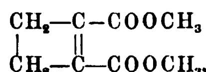
erhalten [1]. Bei Anwendung von Barythydrat wird zunächst das *Baryumsalz der bromhaltigen Säure* erhalten, welches sich beim Abkühlen der von überschüssigem Baryt durch Kohlensäure befreiten und eingeengten Lösung in farblosen, glänzenden Krystallen, $(C_5H_4BrO_2)_2Ba + 3\,H_2O$, abscheidet. Es wird bei 100° oder bei langem Stehen im Exsiccator trübe und wasserfrei. Aus seiner heifsen, mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich beim Erkalten die freie Säure in farblosen, bei 121 bis 122° schmelzenden Nadeln ab, die sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, heifsem Wasser und heifsem Ligroin lösen. Sie entfärbt in alkalischer Lösung sofort Permanganat und verbindet sich direct mit Brom (s. weiter unten), ist daher eine ungesättigte Säure. Die Stellung des Bromatoms ist aus seiner sehr festen Bindung erschlossen nach Analogie der Brommaleïnsäure, $COOH-CHBr=CH_2-COOH$, während z. B. die Brombernsteinsäure, $COOH-CHBr-CH_2-COOH$, das Brom sehr leicht gegen Hydroxyl austauscht. Bei Einwirkung von Silberoxyd auf eine heifse Lösung von Dibromtetramethylendicarbonsäure, bis die Flüssigkeit silberhaltig ist, wird aus dem durch Schwefelwasserstoff entsilberten Filtrat ebenfalls zunächst Bromdihydrotetrencarbonsäure erhalten, die flüssige, durch Kohle entfärbte Mutterlauge hinterläfst aber beim Eintrocknen einen harzartigen Rückstand von der Zusammensetzung einer *Dioxytetramethylendicarbonsäure*, $C_4H_4(OH)_2(COOH)_2$; ihr Verhalten zeigt

[1] Es wird daran erinnert, dafs auch die Isodibrombernsteinsäure unter gleichen Bedingungen neben Bromfumarsäure Weinsäure liefert.

viele Aehnlichkeit mit dem der Weinsäure, doch giebt sie kein schwer lösliches Kaliumsalz. Der flüssige, oben erwähnte Methylester der Dibromtetramethylendicarbonsäure gab beim Digeriren mit alkoholischem Kali erhebliche Mengen von Bromdihydrotetrencarbonsäure, ferner ein bei 150° schmelzendes Säuregemisch und Spuren von Dihydrotetrendicarbonsäure. Wird Bromdihydrotetrencarbonsäure Bromdämpfen ausgesetzt, so zerfliefst sie zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Stehen über Kali im Vacuum einen fast farblosen Rückstand von *Tribromtetramethylencarbonsäure:*

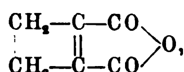


hinterläfst. Diese löst sich in Alkohol und Benzol leicht auf, läfst sich aber nicht ohne Zersetzung daraus umkrystallisiren. *Dihydrotetrendicarbonsäuremethylester*:



wird erhalten, indem man Dibromtetramethylendicarbonsäureester (2 g) in absolutem Alkohol (20 g) zwei Stunden lang mit Jodkalium (4 g) kochen läfst, Wasser zufügt, mit Aether extrahirt, das freie Jod durch Natriumbisulfitlösung entfernt u. s. w. Der auf porösem Thon getrocknete Ester krystallisirt aus Petroläther in glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 44 bis 46°, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol, heifsem Petroläther. Mit Bromdampf vereinigt er sich wieder zu dibromtetramethylendicarbonsaurem Methyl (Schmelzp. 84 bis 86°). Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung: $C_4H_4Br_2(COOCH_3)_2 + 2\,KJ = C_4H_4(COOCH_3)_2 + 2\,KBr + J_2$. Die freie *Dihydrotetrendicarbonsäure*, $C_4H_4(COOH)_2$, wird durch Verseifen des Methylesters mit alkoholischem Kali gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, die gegen 178° unter Bildung des Anhydrids schmelzen, sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, Aether und Benzol, kaum in Petroläther lösen. Ihre Lösung in Soda entfärbt Permanganat sehr schnell. Bromdampf wirkt kaum auf die Säure ein. Beim Erhitzen im Röhrchen giebt sie zuerst Wasser ab und zersetzt sich dann schnell unter Schwärzung, wodurch sie sich wesentlich von analog constituirten Säuren (Fumarsäure, Pyrocinchonsäureanhydrid) unterscheidet. Das *Silbersalz*, $C_4H_4(COOAg)_2$, wird als amorpher Niederschlag aus der warmen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich. Aus dem Filtrat dieses Salzes

scheidet sich nach einigen Tagen ein *saures Silbersalz*, $C_4H_4(COOH)(COOAg)$, in glänzenden Nadeln aus, die sich nun in Wasser sehr wenig lösen. Dieselbe Säure kann auch durch alkoholisches Kali aus dem Methylester der Dibromtetramethylendicarbonsäure erhalten werden, welcher sich demnach ganz verschieden von der freien Säure verhält (s. oben), jedoch verläuft der Procefs nicht so glatt und empfiehlt sich daher nicht zur Darstellung. Andererseits wird die freie Dibromtetramethylendicarbonsäure durch Jodkalium nicht in Dihydrotetrendicarbonsäure, sondern wie durch Basen in Bromdihydrotetrencarbonsäure übergeführt. Das ***Anhydrid der Dihydrotetrendicarbonsäure:***



wird am leichtesten erhalten, indem man die freie Säure in einem Proberöhrchen fünf Minuten lang auf 190 bis 200° erhitzt, wobei das Wasser unter Aufschäumen entweicht. Es ist harzig und kann nicht krystallisirt erhalten werden. In kochendem Wasser löst es sich langsam; die Lösung wird beim Verdunsten syrupös und setzt Krystalle einer mit der ursprünglichen *isomeren Säure* $C_4H_4(COOH)_2$ ab, welche sich in Wasser und Aether sehr leicht löst, aber nicht umkrystallisirt werden kann. *S.*

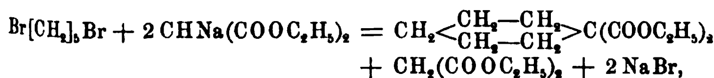
W. Staufs. Neue Synthese der Pentamethencarbonsäure [1]). — Gärtner [2]) hat aus Ketopentamethen durch Addition von Cyanwasserstoff, Ueberführung des Productes in die Oxysäure $C_5H_8(OH)COOH$ und Reduction derselben mit Jodwasserstoff eine *Pentamethencarbonsäure* dargestellt. Dieselbe Säure kann aus *Tetramethenbromid* [3]) gewonnen werden, indem man dieses im Wasserbade auf Dinatriummalonsäureester wirken läfst. Der hierbei entstehende Ester $C_4H_8{=}C(COOC_2H_5)_2$ wird durch wässerig-alkoholische Kalilösung leicht verseift. Nach Verdampfen alles Alkohols unter Wasserzusatz wird die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat gefällt und die Fällung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat hinterliefs verdunstet farblose, glänzende, bei 176 bis 178° unter $CO_2$-Entwickelung schmelzende

---

[1]) Ber. 27, 1228—1230. — [2]) JB. f. 1893, S. 702. — [3]) Dieses wurde dargestellt durch Ueberführung von Aethylencyanid in Tetramethendiamin durch Kochen der absolut-alkoholischen Lösung mit Natrium; sodann Ueberführung des Diamins in Tetramethylenglycol nach Demjanow (JB. f. 1892, S. 1467) und Erhitzen desselben oder des als Nebenproduct erhaltenen Tetramethenoxyds mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Die Ausbeute ist in Folge von Nebenreactionen gering, mehrere Kilogramm Aethylenbromid lieferten nur 40 g Tetramethenbromid.

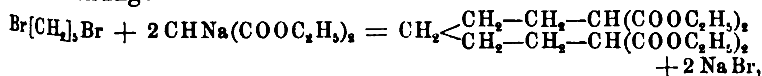
Prismen von *Pentamethen-1.1-dicarbonsäure*, $C_4H_8=C(COOH)_2$. Auf 180 bis 190° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhitzt, hinterläſst sie die einbasische *Pentamethencarbonsäure*, $C_4H_8=CH-COOH$, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Erstarrungspunkt —9° (bei Gärtner —7°). Auch das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, entspricht dem Gärtner'schen. Das *Silbersalz*, $C_6H_9O_2Ag$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in silberglänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schüppchen. *S.*

E. Haworth und W. H. Perkin jun. Synthese von Pentamethylencarbonsäure, Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und Azelaïnsäure [1]). — Die Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, analog der Synthese von Hexahydro-o-toluylsäure [2]), Hexamethylencarbonsäure synthetisch darzustellen, um die so erhaltene Säure mit der Hexahydrobenzoësäure zu vergleichen. Sie gingen zu diesem Zwecke vom *Pentamethylendibromid*, $Br(CH_2)_5Br$, aus, welches Gustavson und Demjanoff [3]) aus Pentamethylendiamin durch successive Behandlung mit Silbernitrit und Bromwasserstoff erhalten hatten. Durch Umsetzung desselben mit Natriummalonsäureester sollte Hexamethylendicarbonsäureester entstehen:



$$Br[CH_2]_5Br + 2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C(COOC_2H_5)_2 + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr,$$

aus dem durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung Hexamethylencarbonsäure zu erhalten war. Bei der Ausführung dieses Planes zeigte sich, daſs das nach Demjanoff's Vorschrift, die nur 8 Proc. der theoretisch berechneten Menge ergiebt (es gelang nicht, ein besseres Verfahren zu finden), bereitete Pentamethylenbromid zum überwiegenden Theile (70 bis 75 Proc.) aus *Tetramethylenbromid*, $Br(CH_2)_4Br$, bestand. Dieses gab dann als Endproduct der Reactionen *Pentamethylencarbonsäure*, während das Pentamethylenbromid sich mit dem Natriummalonsäureester gröſstentheils nach der Gleichung:



$$Br[CH_2]_5Br + 2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2\\CH_2-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,NaBr,$$

umsetzte, so daſs durch Verseifung und Carbonsäurespaltung dieses vierbasischen Esters *Azelaïnsäure* erhalten wurde. Die eigentlich erwartete *Hexamethylencarbonsäure* wurde daher nur in ganz

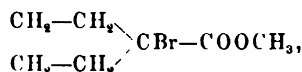
[1]) Chem. Soc. J. 65, 86—105; vgl. auch JB. f. 1893, S. 703. — [2]) Freer und Perkin, JB. f. 1888, S. 873 und 1901; Goodwin und Perkin, dieser JB., S. 860. — [3]) JB. f. 1889, S. 758.

kleiner Menge erhalten, konnte aber mit der *Hexahydrobenzoësäure* identificirt werden. Bei der Umsetzung des rohen (gröfstentheils aus Tetramethylenbromid bestehenden) Pentamethylenbromids mit Natriumäthylat und Malonsäureester und Fractioniren des Productes wurden zwei Antheile ausgesondert: 1. vom Siedep. 210 bis 250° unter gewöhnlichem Druck; 2. vom Siedep. 180 bis 285° bei 50 mm. Durch Verseifung des ersten mit methylalkoholischem Kali wurde *1,1-Pentamethylendicarbonsäure*, $C_5H_8(COOH)_2$, gewonnen. Die aus dem öligen Rohproduct krystallisirte und auf Thon abgesaugte Säure wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in farblosen Krystallen erhalten, die bei 184 bis 185° unter Zerfall in Kohlensäure und Pentamethylenmonocarbonsäure schmelzen. Diese Zersetzung beginnt schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Benzol, kaum in Petroläther, leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser. Ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat nicht. Das *Silbersalz*, $C_7H_8O_4Ag_2$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. *Pentamethylenmonocarbonsäure*, $C_5H_9COOH$, wird durch Destillation der Dicarbonsäure als ein Oel vom Siedep. 214 bis 215° erhalten. Die von W. H. Perkin sen. bestimmten physikalischen Constanten sind:

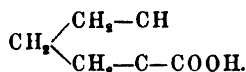
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Dichte | $d\frac{4^0}{4^0} = 1{,}0540$ | $d\frac{10^0}{10^0} = 1{,}0489$ | $d\frac{15^0}{15^0} = 1{,}0452$ | $d\frac{20^0}{20^0} = 1{,}0416$ | $d\frac{25^0}{25^0} = 1{,}0385$ |
| Refraction | $\mu_A$ | $\mu_C$ | $\mu_D$ | $\mu_F$ | $\mu_G$ |
| bei 17,7° | 1,44759 | 1,45040 | 1,45280 | 1,45858 | 1,46314 |
| $\frac{\mu - 1}{d} P$ | 48,966 | 49,273 | 49,536 | 50,168 | 50,668 |

Magnetische Rotation bei 18,5°, im Mittel 0,9700, Molekularrotation 5,891.

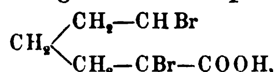
Das *Silbersalz*, $C_6H_9O_2Ag$, ist ein amorpher, weifser Niederschlag. Durch Erhitzen der Säure mit dem doppelten Volumen Phosphorchlorid und Fractioniren der von der Phosphorsäure abgegossenen Flüssigkeit wird das *Chlorid* der Säure $C_5H_9COCl$ erhalten, welches bei 160 bis 162° destillirt und durch Umsetzung desselben mit Anilin das *Anilid*, $C_5H_9.CONHC_6H_5$, giebt, welches aus Alkohol in schönen, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 159 bis 160° krystallisirt. Durch Vergleichung mit dem Anilid, das aus Pentamethylencarbonsäure aus Adipinsäureketon dargestellt war, wurde die Identität beider Säuren festgestellt. *α-Monobrompentamethylencarbonsäuremethylester:*



wurde erhalten durch Behandlung der Pentamethylencarbonsäure mit Brom und amorphem Phosphor und Eingiefsen des vom überschüssigen Brom durch Verdampfen befreiten Productes in Methylalkohol. Die entsprechend gereinigte Verbindung ist ein farbloses Oel vom Siedep. 122 bis 125° (60 mm), welches im Geruch und sonstigen Eigenschaften dem entsprechenden Tetramethylenderivat [1]) sehr ähnelt. Wird sie mit Kalilauge von 1,2 spec. Gew. bis zur vollständigen Lösung geschüttelt und noch eine halbe Stunde gekocht, so entzieht Aether der angesäuerten Lösung *$\Delta^1$-Pentamethenylcarbonsäure*:



Diese, der Benzoësäure sehr ähnliche Säure krystallisirt aus heifsem Wasser oder Petroläther in glänzenden Blättchen, die gegen 115° erweichen und bei 119 bis 121° schmelzen, sublimirt schon bei 100° und löst sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Petroläther. Ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat sofort. Hiernach ist sie identisch mit der Säure, welche Wislicenus und Gärtner [2]) durch Reduction von Oxypentamethylencarbonsäure mit Jodwasserstoff erhalten haben. Sie absorbirt Bromdampf unter Bildung von *Dibrompentamethylencarbonsäure*:



welche aus Petroläther in farblosen Blättchen krystallisirt, bei 127° erweicht und gegen 134° schmilzt. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heifsem Petroläther leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Eine frische Lösung in Soda entfärbt Permanganat nicht, nach einiger Zeit tritt in Folge von Zersetzung Reaction ein. Durch Kochen mit Wasser wird sie schneller zersetzt. *Hexamethylencarbonsäure*, $C_6H_{11}COOH$, konnte aus den höheren Antheilen der rohen Pentamethylencarbonsäure durch Fractioniren in kleiner Menge isolirt werden. Sie siedete bei 232 bis 234°, erstarrte in einer Kältemischung und schmolz wieder bei Zimmertemperatur (wohl in Folge geringer Verunreinigung). Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}COOAg$, ist ein amorpher Niederschlag. Nach diesen Eigenschaften stimmt die Säure mit Aschan's [3]) Hexahydrobenzoësäure überein. *Heptan-ω-ω-tetracarbonsäureester*, $C_7H_{12}(COCC_2H_5)_4$, konnte aus dem bei 180 bis 285° (50 mm) siedenden Product aus

---

[1]) Chem. Soc. J. 61, 43. — [2]) JB. f. 1893, S. 702. — [3]) JB. f. 1892, S. 1948.

Pentamethylenbromid und Natriummalonsäureester (s. oben) durch Fractioniren als dickliches Oel vom Siedep. 270 bis 275° (50 mm) isolirt werden. Durch Verseifung und Erhitzen der (flüssigen) freien Säure auf 200° wurde unter Kohlensäureabspaltung *Azelaïnsäure* erhalten (Schmelzp. 105 bis 107°). Der eben erwähnte Heptantetracarbonsäureester wurde mit Natriumäthylat und Brom behandelt in der Absicht, ein Heptamethylenderivat zu gewinnen. Der Procefs verlief jedoch in anderer Weise, so dafs das erstrebte Ziel ebenso wenig erreicht wurde, wie bei der gleichen Behandlung des Isooctantetracarbonsäureesters durch Freer und Perkin (a. a. O.). *S.*

W. Goodwin und W. H. Perkin jun. Hexahydro-o-toluylsäure [1]). — Die Verfasser fanden, dafs die von Freer u. Perkin [2]) erhaltene *Methylhexamethylencarbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$ *(Hexahydro-o-toluylsäure)*, Siedep. 235 bis 236°, mit der von Markownikoff [3]) durch Reduction von o-Toluylsäure dargestellten Säure (Siedep. 240°) nicht identisch ist. Erstere bleibt noch bei — 10° flüssig und giebt ein bei 66° schmelzendes *Anilid*, während letztere bei 41° schmilzt und ein bei 140° schmelzendes *Anilid* liefert. Die Isomerie kann als cis-trans-Isomerie erklärt werden. *S.*

Guerbet. Darstellung der Campholsäure [4]). — Die meisten Verfahren zur Gewinnung von *Campholsäure* geben nur schlechte Ausbeute. 1892 veröffentlichte Errera eine Methode, die eine Ausbeute von 20 Proc. des angewandten Camphers liefern soll. Da nun Verfasser schon vor der Veröffentlichung dieser Arbeit eine Methode ausgearbeitet hatte, die eine Ausbeute von 20 bis 25 Proc. liefert, so beschreibt er nachträglich sein Verfahren. Dasselbe besteht darin, dafs man 500 g Campher, 40 g Natrium und 500 ccm Handelsxylol am Rückflufskühler erhitzt und nach vollendeter Umsetzung im Vacuum aus einem auf 200° erhitzten Oelbade destillirt. Den Kolbeninhalt erhitzt man dann im Autoclaven oder in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 280 bis 290°. Alsdann bringt man die viscose Masse in heifses Wasser und trennt die braune Lösung von einer schwärzlichen Flüssigkeit durch Decantation. Fügt man nunmehr zu der abgetrennten wässerigen Lösung Salzsäure hinzu, bis Kohlensäureentwickelung eintritt, so sondert sich eine braungelbe, viscose Substanz ab, während die darunterstehende Flüssigkeit zwar ein wenig trübe,

[1]) Chem. News 70, 287. — [2]) JB. f. 1888, S. 874—875, 1901—1902. — [3]) Ber. 27, Ref. 196. Markownikoff giebt übrigens als Schmelzp. 50 bis 52°, als Siedep. 241 bis 242° (746 mm) an. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 426—433.

jedoch wenig gefärbt erscheint. Wird in die letztere Kohlensäure eingeleitet, so scheidet sich erst wieder ein wenig viscose Substanz ab, allmählich aber wird die Campholsäure in immer reinerem Zustande ausgeschieden, zumal wenn man mit Eis kühlt. Durch Lösen der viscosen Substanz in Natron, Behandlung mit Salzsäure und hierauf mit Kohlensäure kann man eine weitere Menge Campholsäure erhalten, die weifs und krystallinisch erscheint und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 80proc. Alkohol rein erhalten werden kann. Wird Campholsäure mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre erhitzt, so bildet sich *Hexahydromesitylen*, $C_9H_{18}$, und vermuthlich *Hexahydrocumol*. *Tr.*

Guerbet. Ueber einige Salze der Campholsäure [1]. — Da von den Salzen der Campholsäure von Kachler [2] nur ein Ammoniumsalz dargestellt ist, das weder krystallinisch erhalten, noch analysirt wurde, so hat Verfasser sich eingehender mit der Darstellung und dem Studium der Salze der Campholsäure befafst. Das *Ammoniumsalz* der *Campholsäure*, $C_{10}H_{17}O_2(NH_4)$, erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung der Säure. Es bildet ein weifses Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur rasch sein Ammoniak abgiebt. Das von Malin beschriebene, jedoch nicht analysirte *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{17}O_2K + 2H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen Blättchen, das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{17}O_2Na + 5H_2O$, bildet Blättchen, die weniger löslich sind als das Kaliumsalz. *Baryumsalz*, $C_{20}H_{34}O_4Ba + 3H_2O$, dünne Blättchen; *Strontiumsalz*, $C_{20}H_{34}O_4Sr$, krystallisirt wasserfrei aus 80proc. Alkohol; *Calciumsalz*, $C_{20}H_{34}O_4Ca$; *Magnesiumsalz*, $C_{20}H_{34}O_4Mg$, krystallisirt wasserfrei aus 40proc. Alkohol; *Zinksalz*, farblose Tafeln (aus Aether); *Kupfersalz*, $C_{20}H_{34}O_4Cu + (C_2H_5)_2O$, lange Krystalle (aus Aether); *Nickelsalz*, $C_{20}H_{34}O_4Ni$, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, gummiartige, allmählich krystallinisch werdende Masse; *Kobaltsalz*, krystallisirt schlecht aus Aether. *Tr.*

Guerbet. Ester der Campholsäure [3]. — Die Esterification dieser Säure erreicht man, wenn man die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Säure in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage stehen läfst. Nach dem von Menschutkin angegebenen Verfahren fand Verfasser für die Schnelligkeit der Esterification obiger Säure 0,08 Proc., für die Grenze der Esterification 27,10 Proc. Die Campholsäure zeigt also eine viel geringere Schnelligkeit und

[1] Bull. soc. chim. [3] 11, 486—491. — [2] Ann. Chem. 162, 256. — [3] Bull. soc. chim. [3] 11, 491—496.

niedrigere Grenze der Esterification als irgend eine bekannte Säure. Bei der Verseifung verhalten sich die Ester der Campholsäure wie gemischte Aether oder Alkoholäther; wässerige und alkoholische Kalilauge verseift sie nicht, wohl aber Chlorwasserstoff beim Erhitzen auf 150° oder Jodwasserstoff in der Wärme. Die Ester stellte Verfasser dar, indem er Alkohol auf das Chlorid der Campholsäure reagiren liefs. $C_{10}H_{17}.OCl + R.OH = HCl + C_{10}H_{17}O_2R$. *Methylester der Campholsäure*, $C_{11}H_{20}O_2$, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 208° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0,9723 besitzt. *Aethylester*, $C_{12}H_{22}O_2$, Siedep. 220° bei 750 mm Druck, spec. Gew. 0,9534 bei 0°. *Isopropylester*, $C_{13}H_{24}O_2$, farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 228°, spec. Gew. 0,9377 bei 0°. *Isobutylester*, $C_{14}H_{26}O_2$, farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 250°, spec. Gew. 0,9365 bei 0°. *Amylester*, $C_{15}H_{28}O_2$, farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 263 bis 265°. *Phenylester*, $C_{16}H_{22}O_2$, Schmelzp. 22°, Siedep. 305°. *Tr.*

Guerbet. Ueber einige Derivate der Campholsäure [1]). — *Campholsäureanhydrid*, $C_{20}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}O)_2O$, erhält man, wenn man äquivalente Mengen von Essigsäureanhydrid und ganz trockener Campholsäure eine Stunde lang am Rückflufskühler im Oelbade erhitzt, dann die gebildete Essigsäure, sowie unverändertes Essigsäureanhydrid abdestillirt und schliefslich den Destillationsrückstand in Wasser giefst. Dicke, farblose Krystalle aus Aether, feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 56°, Siedep. 209 bis 210° bei 20 mm Druck. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht der Aethylester der Campholsäure. In etwas geringerer Ausbeute als nach obigem Verfahren kann man das Campholsäureanhydrid auch erhalten, wenn man die Campholsäure mit Acetylchlorid erhitzt oder wenn man auf das Silbersalz der Campholsäure Campholylchlorid einwirken läfst. *Campholsäureamid*, $C_{10}H_{19}ON$. Dasselbe ist schon von Errera dargestellt; es entsteht aus dem Anhydrid, wenn man dieses mit starkem, wässerigem Ammoniak im Rohre auf 100° erhitzt. *Campholsäureanilid*, $C_{16}H_{23}ON$. Bildet sich, wenn man das Anhydrid mit Anilin erhitzt. Lange Nadeln, Schmelzp. 91°. *Campholsäurehydrazid*, $C_{16}H_{24}N_2O$. Wird bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid erhalten und bildet Krystalle vom Schmelzp. 171°. Für das *Campholylchlorid*, das bereits von Kachler dargestellt worden ist, giebt Verfasser den Weg an, wie man eine gute Ausbeute erzielt. Setzt man das Chlorid mit Silbercyanid um, so bildet sich *Campholylcyanid*,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 610—618.

$C_{11}H_{17}ON$, das einen weifsen Körper von campherartigem Geruch darstellt. Aus Aether erhält man das Cyanid in dicken, rectangulären Tafeln, die bei 33° schmelzen und bei 227° unzersetzt sieden. Wenn man auf Campholylchlorid Natrium einwirken läfst, so erhält man *Dicampholyl*, $C_{20}H_{34}O_2 = (C_{10}H_{17}O)_2$, das citronengelbe Krystalle (aus Aether) bildet, bei 90° schmilzt und bei 330 bis 335° siedet. Wird Dicampholyl in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so resultirt der *Alkohol*, $C_{20}H_{36}O_2 = HO.C_{10}H_{18}.C_{10}H_{17}O$, der prismatische Krystalle bildet, die bei 50° schmelzen und mit Essigsäure auf 150° erhitzt den Ester, $C_{22}H_{38}O_3$, liefert. Dieser Ester stellt farblose, bei 54° schmelzende Nadeln dar. Oxydirt man den Alkohol, so erhält man das Dicampholyl wieder. *Tr.*

Guerbet. Ueber eine neue, mit der Campholsäure isomere Säure[1]. — In den Rückständen, die von der Bereitung der Campholsäure nach dem vom Verfasser an anderer Stelle[2] beschriebenen Verfahren herrührten, ist eine der Campholsäure isomere Verbindung enthalten, für die Verfasser den Namen *Isocampholsäure* vorschlägt. Zur Trennung von der Campholsäure benutzt man die Eigenschaft der Campholsäure, bei gewöhnlicher Temperatur nicht esterificirt zu werden, wenn man in die absolut alkoholische Lösung Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur einleitet, während die Isocampholsäure unter diesen Bedingungen esterificirt wird. Sie entsteht in derselben Weise aus dem Campher wie die Campholsäure, gemäfs der Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2$. Die Isocampholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, riecht ähnlich wie Baldriansäure, siedet bei 180 bis 181° bei 6,5 mm Druck und bei 255 bis 256° bei gewöhnlichem Druck unter partieller Zersetzung. Ihre Dichte beträgt 0,9941 bei 0°, ihr Drehungsvermögen $\alpha_D = +24^0 38'$. Sie ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, bindet kein Brom, ist eine einbasische Säure und bildet ein Silbersalz von der Formel $C_{10}H_{17}O_2Ag$. *Tr.*

Guerbet. Ueber eine neue Säure, die Isocampholsäure[3]. — Der Inhalt dieser Arbeit ist bis auf einige neue Derivate identisch mit demjenigen der vorstehend referirten Abhandlung desselben Verfassers über ein neues Isomeres der Campholsäure. Neu sind in obiger Abhandlung nur folgende Derivate: *Methyläther* der *Isocampholsäure*, $C_{11}H_{20}O_2$. Farblose, ölige Flüssigkeit. Siedep. 216

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 905—908. — [2]) Dieser JB., S. 860. — [3]) Compt. rend. 119, 278—280.

bis 218°; spec. Gew. 0,9593 bei 0°. *Aethyläther*, $C_{12}H_{22}O_2$. Oelige, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,9477 bei 0°. *Isocampholsäureamid*, $C_{10}H_{19}NO$. Entsteht, wenn man das Ammoniumsalz der Säure sechs Stunden auf 210° erhitzt. Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Wasser). Schmelzp. 116°. Die Isocampholsäure besitzt, im Gegensatz zur Campholsäure, den Charakter einer starken Säure. *Tr.*

J. Lebedeff. Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoölsäure und Oelsäure [1]). — Zweck der Untersuchung war, zu ermitteln, ob *Elaïdinsäure* sich in derselben Weise wie Oelsäure durch Anlagerung und Abspaltung von Jodwasserstoff in eine isomere Säure verwandeln lasse. Die Frage wurde bejahend entschieden. Die Anlagerung und Abspaltung von Jodwasserstoff wurde in derselben Weise ausgeführt, wie von Alexandroff und Saytzeff [2]) an der Erucasäure. Die erhaltene Säure konnte durch Behandlung ihres Bleisalzes mit Aether in *Isoölsäure* und *Oelsäure* zerlegt werden. *S.*

P. Alexandroff und Nic. Saytzeff. Ueber Isoerucasäure [3]). — Um zu untersuchen, ob die *Erucasäure* eine der Umwandlung der Oelsäure in Isoölsäure analoge Veränderung erfährt, wurde Erucasäure (100 g) durch Behandlung mit Jodphosphor (aus 100 g Jod und 10 g Phosphor) und verdünnter Jodwasserstoffsäure (20 bis 30 ccm) in Jodbehensäure übergeführt und diese in erwärmte alkoholische Kalilösung eingetropft, die entstandene Seife nach dem Abdestilliren des Alkohols mit heifser verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die beim Erkalten ausgeschiedene *Isoerucasäure*, $C_{22}H_{42}O_2$, aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 54 bis 56°, der Erstarrungspunkt (am eingetauchten Thermometer) constant bei 54° lag. Die Säure löst sich in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer und krystallisirt aus Alkohol in feinen Täfelchen, aus dem Schmelzflufs in glänzenden, strahligen Aggregaten. Das *Natriumsalz* wurde durch Erwärmen der alkoholischen Säurelösung mit Natriumcarbonat dargestellt, das Ca-, Ba- und Ag-Salz daraus durch Fällung; sie entsprechen bei 100° (das Silbersalz im Exsiccator) getrocknet den Formeln $C_{22}H_{41}O_2Na$, $(C_{22}H_{41}O_2)_2Ca$, $(C_{22}H_{41}O_2)_2Ba$, $C_{22}H_{41}O_2Ag$. Die Säure nahm aus alkoholischer Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberbromid 74,42 Proc. Jod auf (ber. 75,15 Proc.). Mit Brom in eisessigsaurer Lösung verbindet sie sich zu einem *Dibromid*, $C_{22}H_{42}Br_2O_2$, welches

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 61—64. — [2]) Vgl. das folg. Referat. — [3]) J. pr. Chem. [2] 49, 58—63; vgl. JB. f. 1893, S. 706.

aus Alkohol in matten Krystallen vom Schmelzp. 44 bis 46° krystallisirt. Das ebenso dargestellte *Brassidinsäuredibromid* krystallisirte aus Alkohol in glänzenden Schuppen vom Schmelzp. 54 bis 55°. Die aus Isoerucasäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff erhaltene Jodbehensäure gab bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure *Behensäure*, bei der von alkoholischem Kali fast ausschliefslich Isoerucasäure. Bei der Oxydation von Isoerucasäure (40 g) gelöst in Kalilauge (40 g Kali, 2000 g Wasser) mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 2000 g Wasser, unter Abkühlung und zuletzt Aufkochen wurde eine bei 86 bis 88° schmelzende *Dioxybehensäure*, $C_{22}H_{44}O_4$, erhalten, hieraus das *Natriumsalz*, $C_{22}H_{43}O_4Na$, und *Silbersalz*, $C_{22}H_{43}O_4Ag$. Die Erucasäure verhält sich also wie Oelsäure. Es werden die Structurformeln aufgestellt für Erucasäure $CH_3[CH_2]_{17}$ $-CH=CH-CH_2-COOH$, für Isoerucasäure $CH_3[CH_2]_{17}-CH_2-CH$ $=CH-COOH$. *S.*

N. Saytzeff. Umwandlung der Brassidinsäure in Isoerucasäure [1]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre berichtet worden [2]). *S.*

M. Joukowsky. Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung [3]). — Der Verfasser wiederholte diese schon von A. Saytzeff u. J. Leontijeff, sowie von Grüfsner u. Hazura [4]) ausgeführte Reaction, um die so entstehende *Dioxybehensäure* mit anderen Dioxybehensäuren zu vergleichen. Die Methode von Grüfsner und Hazura gab nur sehr geringe Ausbeute. Es zeigte sich, dafs die Ausbeute von der Menge des angewendeten Kalihydrates abhängt. Mit 30 Proc. Kalihydrat wurden nur Spuren, mit 50 Proc. 10 Proc. Dioxybehensäure, mit 75 Proc. 20 Proc. der letzteren erhalten. Dieselbe schmolz bei 99 bis 100° und erstarrte bei 88 bis 87°. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leichter als in Aether löslich. Das *Natriumsalz*, $C_{22}H_{43}O_4Na$ (bei 100° getrocknet), bildet Aggregate dicker, nadelförmiger Krystalle, das *Silbersalz*, $C_{22}H_{43}O_4Ag$, einen weifsen Niederschlag. *S.*

M., C. u. Alex. Saytzeff. Ueber die Einwirkung von Natriumbisulfit und schwefliger Säure auf Oel- und Erucasäure [5]). — Eine gesättigte Lösung von Natriumbisulfit wirkt auf *Oelsäure* (gleiche Volumina) erst bei 175° im zugeschmolzenen Rohre ein. Nach zehnstündigem Erhitzen und Abkühlen war die Fettsäure krystallisirt, die Flüssigkeit enthielt viel Schwefelsäure und am Boden

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 65—67. — [2]) Vgl. JB. f. 1893, S. 706. — [3]) J. pr. Chem. [2] 50, 68—70. — [4]) JB. f. 1890, S. 1510. — [5]) J. pr. Chem. [2] 50, 73—80.

der Röhre war Schwefel abgeschieden. Die Fettsäure erwies sich als *Elaïdinsäure.* Der scheinbar zu hohe Schmelzpunkt 51 bis 52° (Erstarrungsp. 41°, am eingetauchten Thermometer 44 bis 45°) wurde an anderer Elaïdinsäure bestätigt, so dafs die gewöhnliche Angabe (Schmelzp. 44 bis 45°) zu berichtigen ist. Neutrales Natriumsulfit war ohne Einwirkung auf Oelsäure, dagegen wirkte wässerige, schweflige Säure bei 200° wie Natriumsulfit, und zwar stieg die umgewandelte Menge mit der der angewendeten schwefligen Säure. *Erucasäure* wird ebenso durch schweflige Säure in *Brassidinsäure* übergeführt. *S.*

Alex. Saytzeff. Zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erucasäure und der mit ihnen isomeren Säuren [1]. — Die isomeren Säuren besitzen folgende Schmelzpunkte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oelsäure | 14° | Erucasäure | 35,5° |
| Isoölsäure | 45 | Isoerucasäure | 55 |
| Elaïdinsäure | 51,5 | Brassidinsäure | 65 |

Ebenso sind die aus ihnen durch Oxydation entstehenden Dioxysäuren verschieden:

| Dioxystearinsäure | Schmelzp. | Dioxybehensäure | Schmelzp. |
|---|---|---|---|
| aus Oelsäure | 136,5° | aus Erucasäure | 133° |
| „ Isoölsäure | 79,0 | „ Isoerucasäure | 88 |
| „ Elaïdinsäure | 99,5 | „ Brassidinsäure | 99,5 |

Auch die Bromverbindungen der isomeren Säuren sind verschieden, denn sie geben mit Silberoxyd die obigen Dioxysäuren. Dagegen geben bei der Reduction alle Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ Stearinsäure und alle Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ Behensäure, beim Schmelzen mit Kali alle Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ Essig- und Palmitinsäure, alle Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ (aufser Isoerucasäure, die darauf noch nicht untersucht ist) Essig- und Arachinsäure. Endlich verlieren die Jodwasserstoffverbindungen der Oel- oder Elaïdinsäure und der Eruca- oder Brassidinsäure die Elemente des HJ nach zwei Richtungen: bei der einen geben sie Isoöl- resp. Isoerucasäure, bei der anderen Oel- resp. Erucasäure. Dagegen geben die Jodwasserstoffverbindungen der Isoöl- und Isoerucasäure bei Abspaltung von HJ ausschliefslich Isoöl- und Isoerucasäure. Von diesem Verhalten geben nachstehende Structurformeln Rechenschaft:

[1] J. pr. Chem. [2] 50, 81—86; vgl. auch JB. f. 1893, S. 707.

| | *Säuren:* | *Jodwasserstoffverbindungen:* |
|---|---|---|
| Oelsäure . | $CH_3$-$(CH_2)_{13}$-CH=CH-$CH_2$COOH | $CH_3(CH_2)_{13}CH_2$-CHJ-$CH_2$-COOH |
| Isoölsäure | $CH_3(CH_2)_{13}CH_2$-CH=CH-COOH | $CH_3(CH_2)_{13}CH_2$-$CH_2$-CHJ-COOH |
| Erucasäure | $CH_3(CH_2)_{17}$CH=CH-$CH_2$COOH | $CH_3(CH_2)_{17}CH_2$-CHJ-$CH_2$-COOH |
| Isoeruca-säure . . | $CH_3(CH_2)_{17}CH_2$-CH=CH-COOH | $CH_3(CH_2)_{17}CH_2$-$CH_2$-CHJ-COOH |

Elaïdinsäure und Brassidinsäure sind dagegen als stereoisomere Formen von Oelsäure resp. Erucasäure aufzufassen. Die weiteren Darlegungen über die Erklärung des Verhaltens der isomeren Säuren auf Grund vorstehender Formeln und der Theorie von Wislicenus, in welchen u. A. auch erläutert wird, weshalb die Dioxystearin- und Dioxybehensäuren keine Lactone geben, trotzdem ein Hydroxyl zur Carboxylgruppe in $\gamma$-Stellung steht, wolle man aus dem Original ersehen. *S.*

A. Béhal. Ueber die Campholensäuren und die Campholenamide[1]. — Verfasser hat die *Campholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, durch Verseifung ihres Nitrils gewonnen. Das Nitril wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Campheroxim dargestellt; es siedet bei 222°. Kocht man dieses Nitril ca. 20 Minuten mit alkoholischer Kalilauge, neutralisirt alsdann, destillirt den Alkohol ab und beseitigt schliefslich mit Wasserdampf das nicht in Reaction getretene Nitril, so gewinnt man das *Amid der Campholensäure*. Dasselbe bildet lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 83°. Verfasser hat nun das Amid zur Darstellung der Säure benutzt, indem er es so lange mit alkoholischer Kalilauge in der Wärme behandelte, bis keine Ammoniakentwickelung mehr erfolgte. Der Alkohol wird dann entfernt, die Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt und die mit Wasser verdünnte Lösung nochmals zur Beseitigung der letzten Reste Alkohol destillirt. Nach dem Erkalten entzieht man mit Aether das nicht verseifte Amid, säuert dann mit verdünnter Salzsäure an und schüttelt die Campholensäure mit alkoholfreiem Aether aus. Die aus der ätherischen Lösung gewonnene *Campholensäure* schmilzt bei 50°, destillirt bei 185° bei 120 mm und bei 247 bis 248° bei normalem Druck. Die Campholensäure besitzt eine Aethylenbindung und giebt mit Jodwasserstoffsäure in Petrolätherlösung eine bei 66° schmelzende Säure, die an feuchter Luft dissociirt wird, indem neben Jodwasserstoffsäure eine Säure, die mit der ursprünglichen

[1]) Compt. rend. 119, 799—802.

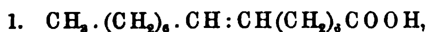
Säure nicht identisch ist, entsteht. Auch das Nitril bindet Jodwasserstoff und liefert eine weifse, bei 84° schmelzende Verbindung, die an feuchter Luft oder mit Wasser bezw. Alkali in Jodwasserstoff und Nitril zerfällt. Trotzdem dieses Nitril sich vom Ausgangsnitril im Siedepunkte nur wenig unterscheidet, ist es mit ihm doch nicht identisch, denn es wird nur sehr langsam in das Amid verwandelt und das neue Amid schmilzt bei 92°. Es scheinen daher drei Campholensäuren möglich zu sein, deren Amide bei 83°, 92° und 127° schmelzen. *Tr.*

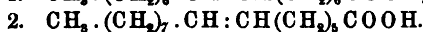
Firma Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Umwandlung von Verbindungen der Citralreihe (Geranialreihe) in Isomere. D. R.-P. Nr. 75062 [1]). — Werden die Verbindungen der Citralreihe (Geranialreihe) einige Zeit der Einwirkung gelinder Condensationsmittel (verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.) unterworfen, so gehen dieselben in isomere Verbindungen über, welche ein höheres Volumengewicht haben und niedriger sieden als die Ausgangskörper. Z. B. siedet die *Geraniumsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, unter 13 mm Druck bei 153°, die *Isogeraniumsäure* unter 11 mm Druck bei 138°; das *Nitril der Geraniumsäure*, $C_{10}H_{15}N$, siedet unter 10 mm Druck bei 110°, während das Nitril der *Isogeraniumsäure* unter 11 mm Druck bei 87 bis 88° siedet. *Sd.*

Max Bodenstein. Kalischmelze der Stearol- und Behenolsäure [2]). — Marasse hat durch die Kalischmelze Stearolsäure in *Myristinsäure* übergeführt und dabei gefunden, dafs bei gelinderer Einwirkung des Alkalis zunächst *Hypogäasäure* entsteht. Verfasser hat die Versuche wiederholt, theils um die von Marasse nicht sicher identificirte Hypogäasäure genauer nachzuweisen, theils um weitere Einblicke in die Zerlegung der dreifachen Bindung der Stearolsäure in zwei doppelte Bindungen und die Wanderung derselben zu erhalten. Die Bildung der Myristinsäure erfolgt leicht durch Schmelzen der Stearolsäure mit Alkali bei 250 bis 300°; schwieriger ist es, die Abspaltung der Essigsäure auf ein Molekül zu beschränken, um so zur Hypogäasäure zu gelangen. Am zweckmäfsigsten wird die Temperatur allmählich auf 210 bis 240° gesteigert und eine halbe Stunde auf dieser Höhe erhalten; die im Alkali schwimmende Seifenmasse wird dann herausgenommen, in die Bleiverbindung übergeführt und ausgeäthert. Die aus dem Aetherrückstande mit Salzsäure ausgeschiedene Rohhypogäasäure wird durch Vacuumdestillation gereinigt; aus dem Destillat scheidet sich bald die reine Säure ab (Schmelzp. 33 bis 34°, Siedep. unter

[1]) Patentbl. 15, 484. — [2]) Ber. 27, 3397—3405.

10 mm bei 230°, Siedep. unter 15 mm bei 236°). Um gröfsere Mengen der Hypogäasäure zu erhalten, wurde versucht, dieselbe aus Erdnufsöl herzustellen; es gelang dies aber nicht, vielmehr wurde immer nur Oelsäure gewonnen. Zur Erforschung der Bindungsverschiebung wurde die aus Stearolsäure erhaltene Hypogäasäure durch Bromirung und Erhitzung des halbfesten *Dibromids* mit einem reichlichen Ueberschufs 20 proc. alkoholischer Kalilauge (zwei bis drei Tage im Autoclaven auf 170 bis 180°) in *Palmitolsäure* übergeführt, die durch Elementaranalyse und Nachweis der dreifachen Bindung durch Jodirung unter Mitwirkung von Eisenjodür und Sonnenlicht identificirt wurde. Durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure wurde daraus *Ketopalmitinsäure* (Schmelzp. 54°) dargestellt, die durch zweistündiges Kochen mit Aetznatron (3 Mol.) und Hydroxylaminchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung oximirt wurde. Das Oxim wurde mit concentrirter Schwefelsäure umgelagert und das Umlagerungsproduct (Schmelzp. 57,5 bis 58°) mehrere Stunden mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 180 bis 200° erhitzt. Zur Trennung der dabei erhaltenen Spaltungsproducte wurde das Reactionsgemisch zunächst in saurer, dann in alkalischer Lösung im Dampfstrome destillirt. Dabei wurden *Pelargonsäure* bezw. *Octylamin* erhalten. Aus dem wieder angesäuerten Destillationsrückstande krystallisirte *Korksäure* aus, und als die Mutterlauge davon mit Aceton ausgezogen wurde, konnte noch das salzsaure Salz der *Aminoheptylsäure* erhalten werden. Die Ausbeuten bei der Spaltung waren fast quantitativ. Verfasser schliefst aus den vier Spaltungsproducten rückwärts auf die Constitution der Ketoximpalmitinsäuren, der Ketopalmitinsäure und der Palmitolsäure und gelangt endlich dazu, für die *Hypogäasäure* folgende *Formeln* als möglich aufzustellen:


1. $CH_3 . (CH_2)_6 . CH : CH(CH_2)_6 COOH$,


2. $CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH(CH_2)_5 COOH$.

Formel 2 wird als die wahrscheinlichere bezeichnet, zum Theil auf Grund der Analogie der vom Verfasser ausgeführten Versuche mit denen von Baruch über die Constitution der Stearolsäure. Es verschiebt sich also von den aus der dreifachen Bindung der Stearolsäure bei der Kalischmelze entstehenden Doppelbindungen die eine nach dem carboxylirten Ende der Kohlenstoffkette zu, während an Stelle der früher dreifachen eine doppelte Bindung bestehen bleibt. Es ist weiter die Behenolsäure der gleichen Behandlung unterworfen worden. Bei 280 bis 300° entsteht daraus durch die Kalischmelze fast ausschliefslich *Stearinsäure*; durch Schmelzen bei 250 bis 270°, wenn auch nur in

geringer Ausbeute, eine Säure $C_{20}H_{38}O_2$, die als *Eikosensäure* zu bezeichnen ist. Die Reinigung erfolgte, wie bei der Hypogäasäure, zunächst durch Aetherextraction der in die Bleiverbindungen übergeführten Kalischmelze, dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei 0°. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 50°, der Siedepunkt bei 267° (15 mm). Die Säure kann nur mit Bleichromat verbrannt werden und bildet Salze, die denen der Oelsäure sehr ähnlich sind. Hergestellt wurden das *Natrium-*, *Baryum-*, *Silber- und Bleisalz.* Durch Bromirung und Erhitzung mit alkoholischem Kali im Autoclaven auf 170 bis 180° kann die Eikosensäure in die entsprechende Stearolsäure — *Eikosinsäure*, $C_{20}H_{36}O_2$ — übergeführt werden. Diese schmilzt bei 69° und siedet unter 15 mm Druck bei etwa 270°. Constitutionsbestimmungen konnten wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden, doch ist die der Hypogäasäure entsprechende Formel: $CH_3 . (CH_2)_7 CH : CH (CH_2)_9 COOH$ für die Eikosensäure wahrscheinlich. Zum Schlufs theilt Verfasser die Beobachtung mit, dafs in der Oelsäurereihe und auch in der Stearolsäurereihe die Paare $C_{16}$ und $C_{20}$ einerseits, $C_{18}$ und $C_{22}$ andererseits unter sich sehr übereinstimmen, von einander aber merklich abweichen. *Smdt.*

## Thierische und pflanzliche Fette, Wachsarten.

**Fette, Wollfett.** — M. v. Schmidt auf Altenstadt in Wien. Verfahren zum Raffiniren von Fetten und Oelen. D. R.-P. Nr. 76605 [1]). — Bei dem üblichen Verfahren, Fette durch Behandeln mit Alkalien zu reinigen, sollen die Uebelstände der Emulsionirung und der Aufnahme von Seife durch das Fett dadurch vermieden werden, dafs man erstens die Concentration der Lauge so bemifst, dafs hierdurch allein schon ein Aussalzen der Seife stattfindet, und dafs man zweitens die Verseifung bei einer Temperatur von höchstens 30° vornimmt. *Sd.*

W. Herbig. Beiträge zur Untersuchung des Wollfettes [2]). — Die zahlreichen veröffentlichten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wollfettes beziehen sich meist auf das rohe technische Wollfett der Wollwäschereien, welches mit Hülfe von Seifen gewonnen und deshalb unrein ist. Verfasser hat selbst durch Extraction mit Aether Wollfett hergestellt aus Rohwolle aus Neu-Seeland, vom australischen Festland, aus Südamerika (Buenos-Ayres) und aus Rufsland. 200 g auf das feinste zerzupfte

[1]) Patentbl. 15, 788. — [2]) Dingl. pol. J. 292, 42—47 u. 66—69.

Wolle wurden etwa 16 Stunden lang mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der Auszug filtrirt und das Lösungsmittel abgedunstet. Um ein zu langes Erhitzen zur Entfernung der hartnäckig zurückgehaltenen Reste des Aethers zu vermeiden, wurde das zurückbleibende Fett auf grofse flache Teller gegossen und so lange (etwa eine Stunde) auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Neigen des Tellers in der fliefsenden Masse keine Bläschen mehr aufstiegen. I. Das Wollfett aus Rohwolle aus Neu-Seeland war ziemlich weich, wurde mit der Zeit fester und war nach einigen Monaten bei 20° ziemlich hart. Das erstarrte Fett ist von schön gelbbrauner Farbe, in geschmolzenem Zustande aber in der Durchsicht dunkelroth. Säurezahl = 14,29. II. Das Wollfett aus Wolle vom australischen Festlande ist nach einem Jahre bei 20° noch ziemlich weich, von hell gelbbrauner Farbe, aber etwas dunkler wie I. Säurezahl = 15,53. III. Das Wollfett aus Wolle von Südamerika ist bei 20° noch ziemlich hart, grünlich olive-gelb, heller als I. u. II. Säurezahl = 13,22. IV. Das Wollfett aus russischer Schweifswolle ist bei 20° noch weich und dunkel schmutzigbraun. Säurezahl = 13,84. Um weitere Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Wollfette zu erhalten, beschäftigte Verfasser sich eingehend mit der Verseifung derselben. 1. Verseifung am Rückflufskühler über freiem Feuer mit $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge: Die Verseifung bleibt nach ein- bis zweistündigem Erhitzen stehen. 2. Verseifung im Kupferrohr unter Druck mit einhalb- und doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge bei 105 bis 110°: Die Verseifung schreitet weiter fort als beim Erhitzen ohne Druck, schwankt aber insofern, als bei $^1/_2$ normaler Lauge je nach der Natur des Fettes die Verseifung mit der Länge der Zeit schliefslich dem Endpunkte nahegerückt wird oder in der Mitte zwischen den Grenzen stehen bleibt. Mit doppeltnormaler Lauge wird schon nach einer Stunde die Grenze der Verseifbarkeit erreicht. 3. Verseifung nach dem Verfahren von Kossel-Obermüller-Krüger: Schwer verseifbare Substanzen werden bei einstündigem Erhitzen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung nicht vollständig verseift. Mit Natriumalkoholat in ätherischer Lösung kann bei gewöhnlicher Temperatur nach 30 Stunden eine vollständige Verseifung erreicht werden, wenn der Körper unter Druck schon mit $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge zerlegbar ist. *Fr.*

Charles S. Bush. Degras[1]). — Darunter versteht man in Amerika nicht, wie in Europa, das Abfallproduct der Sämisch-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 535—537.

gerberei, sondern das *Wollfett.* Verfasser verbreitet sich über die Darstellung und Verwendung des letzteren, ohne indefs Neues zu bringen. *Rh.*

B. Jaffé und L. Darmstädter in Martinikenfelde bei Berlin. Verfahren zur Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett. D. R.-P. Nr. 76613[1]. — Wollfett wird in gewöhnlichem Fuselöl gelöst und die Lösung unter den Schmelzpunkt des Wollfettes abgekühlt. Es findet hierbei eine Abscheidung der härteren, wachsartigen Bestandtheile des Wollfettes statt. *Sd.*

W. Kleemann in Hannover. Verfahren zur Herstellung einer wasserfreien Lösung von Wollfett in Benzin oder dergleichen. D. R.-P. Nr. 74646[2]. — Der Fettschlamm wird der gleichzeitigen Behandlung und Einwirkung von Benzin und geringen Mengen (2 bis 3 Proc.) concentrirter Schwefelsäure unterworfen. *Sd.*

W. Kleemann in Hannover. Verfahren zur Herstellung von hellem Wollfett. D. R.-P. Nr. 76381[3]. — Lösungen von Wollfett in Benzin oder anderen Lösungsmitteln werden mit Gerbsäure, Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, Essigsäure oder Bleiacetat unter Mitwirkung von Alkohol behandelt. *Sd.*

J. Meyer in Frankfurt a. M. Verfahren zur Zerlegung von Wollfett in seine Bestandtheile. D. R.-P. Nr. 74882[4]. — Das *Wollfett* wird einer Destillation im Vacuum bei höchstens 100 mm Druck unterworfen. *Sd.*

L. Krause und J. Mayer in Wittenberge. Fractionirte Destillation von Wollfett. D. R.-P. Nr. 73379[5]. — Das Wollfett wird durch trockene Destillation (oder Destillation mit Wasserdampf) in zwei Hauptfractionen zerlegt. Die niedriger siedende Fraction besteht gröfstentheils aus Fettsäuren („Lanoleïn“), während die höher siedende hauptsächlich die Cholesterine enthält („Rohcholesterin“). *Sd.*

J. Meyer in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von halb- und ganzconsistenten Oelen und Fetten. D. R.-P. Nr. 73283[6]. — Die Herstellung dieser Producte beruht darauf, dafs eine Lösung von Wollfett in Mineralöl auf Zusatz von Kochsalzlösung fest wird. *Sd.*

**Milch, Butter, Käse.** — Walther Hempel. Die Milchuntersuchungen Professor Dr. Julius Lehmann's[7]. — Verfasser veröffentlicht die Ergebnisse der letzten Arbeit des verstorbenen

[1] Patentbl. 15, 788. — [2] Daselbst, S. 466. — [3] Daselbst, S. 725. — [4] Daselbst, S. 466. — [5] Daselbst, S. 242. — [6] Daselbst, S. 178. — [7] Pflüger's Arch. 56, 558—578.

Forschers. Lehmann hat sich Jahre lang eingehend mit dem Caseïn der Kuhmilch beschäftigt, da diese unter allen Ersatzmitteln der Muttermilch noch das beste ist. Zur Darstellung des Caseïns benutzte er das bereits früher von ihm beschriebene Verfahren mittelst poröser Teller, der sogen. Thonseparatoren, über deren Anwendung, Herstellung etc. er einige ergänzende Mittheilungen macht. Das auf den Thonseparatoren abgeschiedene, vom Fett befreite Caseïn nennt Lehmann genuines Caseïn, da es noch keinerlei Zersetzung erfahren hat. Man erhält das Caseïn nach dem Lehmann'schen Verfahren noch an die anorganischen Salze gebunden, mit denen es in der Milch als colloidaler Körper vereinigt ist. — Aus den Versuchsreihen Lehmann's ergiebt sich nun zunächst der Durchschnittsaschengehalt des genuinen Kuhcaseïns zu 7,2 Proc. Die Asche enthält im Durchschnitt 49,8 Proc. $CaO$, 2,1 Proc. $MgO$, 0,9 Proc. $K_2O$, 0,4 Proc. $Na_2O$, 45,0 Proc. $P_2O_5$ und 1,2 Proc. $SO_3$. Der Phosphor ist im Caseïnmolekül anscheinend seiner Gesammtmenge nach in einer von der Phosphorsäure sich ableitenden esterartigen Verbindung vorhanden, und ist das genuine Caseïn vielleicht als eine Doppelverbindung von Caseïncalcium mit phosphorsaurem Kalk anzusehen. Doch differirt das Verhältnifs von Caseïncalcium zu phosphorsaurem Kalk in den verschiedenen Versuchsreihen etwas. Die Schwefel- und Aschenbestimmungen des genuinen Kuh- und Frauencaseïns zeigen, dafs man es unzweifelhaft mit zwei verschiedenen Caseïnen zu thun hat. Während nämlich der Schwefelgehalt des genuinen Kuhcaseïns 0,723 ist, ist der des genuinen Frauencaseïns 1,09; ferner ist der Gehalt an phosphorsaurem Kalk im Kuhcaseïn 6,62 Proc., im Frauencaseïn 3,2 Proc. Das Kuhcaseïn ist daher viel reicher an Phosphaten als das Frauencaseïn. Die mittlere Zusammensetzung der Kuh- und Frauenmilch giebt Lehmann folgendermafsen an:

| | Caseïn | Albumin | Fett | Milchzucker | Asche | Wasser | Trockensubstanz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kuhmilch . . . . | 3,0 | 0,3 | 3,5 | 4,5 | 0,7 | 88,0 | 12,0 Proc. |
| Frauenmilch . . | 1,2 | 0,5 | 3,8 | 6,0 | 0,2 | 88,5 | 11,7 „ |

Für Säuglinge wird man daher, so schlägt Lehmann vor, die Kuhmilch soweit mit Wasser verdünnen, bis der Caseïngehalt derselben dem der Frauenmilch gleichkommt, und hierauf derselben so viel Rahm, Milchzucker und Hühnereiweifs zusetzen, bis das

Gemisch der Frauenmilch entsprechende Quantitäten an Fett, Milchzucker und Albumin enthält. Den Albuminzusatz bereitet Lehmann derart, dafs er das Eiweifs von einem Hünerei etwas quirlt, mit vier Efslöffeln Wasser vermischt, durch Leinwand seiht und dann den dritten Theil dieser Flüssigkeit der zu verabreichenden Menge Kuhmilch zusetzt. Der Rahmzusatz mufs unbedingt genau quantitativ entsprechend dem Fettgehalte gemacht werden, da der Begriff Rahm in sehr weiten Grenzen schwankt. So fand Lehmann den Fettgehalt verschiedener Rahmsorten zwischen 8 bis 30 Proc. Kinder, die mit von Lehmann selbst so hergestellter Milch ernährt wurden, gediehen vortrefflich. *Rh.*

H. Beckurts. Ueber Milchsterilisation und über die Fettausscheidung aus sterilisirter Milch [1]). — Die in einer *Braunschweiger* Molkerei nach dem Verfahren von Flaack hergestellte sterilisirte Milch stammt von 300 bis 400 Kühen (von drei grofsen Gütern) her. Die in den Morgenstunden gemolkene Milch wird alsbald in der Molkerei durch Centrifugiren von den Schmutztheilchen und dergleichen befreit, wobei das specifische Gewicht, das Fett und der Trockenrückstand der Milch nur etwas abnehmen, während die Zahl der Mikroorganismen schon um etwa ein Drittel verringert wird. Alsdann wird die Milch im Wasserdampf auf 102 bis 103° erhitzt und unter fortwährendem Umrühren (behufs Verhütung der Fettausscheidung) auf zuvor sterilisirte Fläschchen mit Patentverschlufs gefüllt. Diese werden dann auf 100° erwärmt, geschlossen und zwei Stunden 102 bis 103° heifsen Wasserdämpfen ausgesetzt. Specielle Kunstgriffe, die die Abscheidung des Rahms und das Ausschmelzen des Butterfettes verhüten, werden als Fabrikgeheimnifs betrachtet. — Die sterilisirte Milch unterscheidet sich von der einfach centrifugirten besonders dadurch, dafs das Albumin theilweise zu Pepton umgewandelt ist, und erwies sie sich in der Regel keimfrei. Die Farbe und der Geschmack waren nicht verändert; eine Abscheidung von Fett hat Verfasser bei der Flaack'schen Dauermilch nie beobachtet. Diese Milch, die sich auch durch die Gleichmäfsigkeit ihrer Zusammensetzung auszeichnet, hat sich bei der Säuglingsernährung nach statistischen Erhebungen in Braunschweig gut bewährt. *Rh.*

Bevan. Der Verlust der Milch an Gesammttrockensubstanz beim Aufbewahren [2]). — Wie auch bereits von anderen Forschern beobachtet worden, nimmt die Trockensubstanz der Milch beim Aufbewahren ab, ohne dafs die Menge der entstandenen Milch-

[1]) Apoth.-Zeitg. 9, 658—660. — [2]) Analyst 19, 241—250.

säure dem Verluste proportional wäre. Die Menge der zersetzten Trockensubstanz läfst sich aus den entstandenen Zersetzungsproducten nicht ermitteln, da diese, wie z. B. die gebildete Kohlensäure, der Alkohol und auch die Milchsäure, sich verflüchtigen und die genaue Bestimmung des in geringen Mengen gebildeten Alkohols unmöglich ist. *Rh.*

Wilhelm Thörner. Ueber einen Milchfehler und seine Ursache [1]). — Frische Milchproben einer Molkerei zeigten einen unangenehmen fauligen Geruch, der auf die Entwickelung flüchtiger ammoniakartiger Verbindungen zurückzuführen war und dem zu Folge auch nach etwas längerer Zeit, wenn die Milch sauer geworden, nicht mehr beobachtet werden konnte, weil nämlich durch die entstehende Milchsäure diese ammoniakartigen Stoffe bezw. Gase gebunden wurden. Als Urheber dieser Milchfehler betrachtet Verfasser einen bisher unbekannten Pilz, der die Nährgelatine in der Form eines grauweifsen schimmelpilzartigen Rasens überzieht, dem Bacillus foetidus lactis von Jensen und Lünde [2]) nahe zu stehen scheint und wohl nur aus der Stallluft in die Milch bezw. in die Milchgefäfse gelangt war. Der neue Pilz gehört zu den stark aëroben Arten; in einer sauerstofffreien Atmosphäre, im Wasserstoffgas und in Kohlensäure entwickelt er sich gar nicht, letztere scheint sogar, wenn auch sehr langsam, den Pilz zu vernichten. *Rh.*

R. Greig Smith. Anormale Milch [3]). — Verfasser berichtete über die chemische Zusammensetzung einer aus Northumberland stammenden *anormalen Milch*. Die Analyse dieser Milch, deren specifisches Gewicht zu 1,027 bestimmt wurde, ergab folgende Zahlen: Fett 7,50 Proc., sonstige feste Bestandtheile 8,50 Proc., Zucker 4,29 Proc., Proteïnstoffe 3,54 Proc., Asche 0,67 Proc. Die Asche enthielt: 0,83 Proc. Eisen- und Aluminiumoxyd, 25,55 Proc. Kalk, 2,96 Proc. Magnesia, 15,08 Proc. Kaliumcarbonat, 8,12 Proc. Natriumcarbonat, 33,16 Proc. Phosphorsäureanhydrid, 3,24 Proc. Schwefelsäureanhydrid, 13,29 Proc. Chlor, was auf einen Mangel an Kaliumsalzen und ein Uebermafs an Kalksalzen in dieser anormalen Milch hindeutet. Die aus dieser anormalen Milch hergestellte Butter hatte ganz normale Zusammensetzung, sie enthielt 83,32 Proc. Fett, 15,28 Proc. Wasser, 1,39 Proc. Caseïn und 0,01 Proc. Salz. Die nach der Reichert-Meifsl-Wollny'schen Methode bestimmten flüchtigen Säuren ergaben die Zahl 28,4. Die mikroskopische Untersuchung der Milch ergab, dafs die in ihr ent-

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 607—609. — [2]) Molkerei-Zeitung, Hildesheim, 1892, Nr. 5 und 6. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 613—614.

haltenen Fettkügelchen abnorm grofs waren und ist aller Wahrscheinlichkeit nach hierauf die Anormalität der Milch auch zurückzuführen. *Wt.*

Richard Klusemann. Die Zusammensetzung und die Beschaffenheit der aus den grofsen und den kleinen Fettkügelchen der Kuhmilch gewonnenen Butter [1]. — Die aus grofsen Fettkügelchen dargestellte Butter hat lebhaft gelbe Farbe, bedeutende Festigkeit und guten Geschmack. Aus kleinen Kügelchen ist die Butter weifs, von geringerer Consistenz und weniger gutem Geschmack. Je mehr grofse Kügelchen in der Milch vorhanden sind, desto geringere Temperatur und Centrifugalkraft genügt zur Entrahmung und desto schneller ist der Rahm zu verbuttern. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt der Butter aus grofsen Kügelchen ist niedriger, desgleichen der der wasserunlöslichen Fettsäuren, deren Gehalt geringer ist. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren und des Oleïns ist in der Regel um so bedeutender, je mehr grofse Fettkügelchen in der Milch enthalten sind. Das specifische Gewicht des Fettes sinkt mit der Zahl der grofsen Fettkügelchen. *Fr.*

Valerian v. Klecki. Untersuchungen über das Ranzigwerden und die Säurezahl der Butter [2]. — Auf Grund seiner Studien kommt Verfasser zu folgenden Schlüssen: Die Ranzidität der Butter läfst sich zwar nicht ohne Weiteres mit Hülfe der Aciditätsbestimmung messen, wohl aber wächst die Acidität der Butter stetig mit der Zeit, und zwar rasch unter gewöhnlichen Umständen, langsam bei Einwirkung von Sonnenlicht oder von Wärme; durch Sonnenlicht werden die Bacterien getödtet, durch Wärme in der Säureproduction gehemmt. Eine im Sonnenlicht oder in der Wärme aufbewahrte Butter kann „ranzig“ sein, ohne sauer zu sein. Aus der Säurezahl läfst sich nur dann auf die Ranzidität der Butter schliefsen, wenn die Art ihrer Aufbewahrung bekannt ist. Bei der Säuerung der Butter spielen die Bacterien die wichtigste Rolle, während die Oxydation des Butterfettes in Bezug auf Bildung freier Säure in weit geringerem Mafse hierbei in Betracht kommt. Die in der Butter vorkommenden Bacterien sind vorzugsweise facultativ anaërob und vertragen Lichtabschlufs. Eiskälte und Brüttemperatur hemmen die Bacterien in ihrer Säureproduction. Fluorkalium (4 Proc.) vermag die Entwickelung der säurebildenden Bacterien der Butter fast völlig zu unter-

[1]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1893, S. 1—58; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 646. — [2]) Verlag von Th. Stauffer, Leipzig, 1894; Ref.: Milchzeitg. **23**, 186—187, 202—203.

drücken; mit Kaliumfluorid imprägnirte Butter bewahrt ihr Aroma, ihren Geschmack und ihre Consistenz. Wegen der giftigen Eigenschaften des Fluors und mit Rücksicht auf den unangenehmen Geschmack, den das Fluorkalium der Butter verleiht, ist dasselbe jedoch wie alle anderen chemischen Zusätze (Kochsalz ausgenommen) als Conservirungsmittel nicht anwendbar. Das Kochsalz wirkt gährungshemmend auf die Bacterien, der Caseïngehalt übt wenig Einfluſs auf deren Säuerung aus, indem bei einer äuſserst geringen Menge Caseïn die Säuerung doch rasch eintreten und zunehmen kann. — Die Bacterien sterben ab, nachdem sie ein bestimmtes Quantum Säure in der Butter gebildet haben. Aus diesem Grunde vermehrt sich der Säuregehalt einer Butter von einem bestimmten Zeitpunkte ab nicht mehr. Dieses Maximum an Säure beläuft sich auf etwa 17 bis 18 Ranziditätsgrade. Licht bei Luftabschluſs und Luft bei Lichtabschluſs haben, was die Säuerung der Butter betrifft, gleiche Wirkung; in beiden Fällen bildet sich im Butterfette, wie Ritsert nachwies, keine Säure, und daher findet man in der Butter nur so viel Säure, als durch die Bacterien erzeugt werden konnte. Eiskälte wirkt auf die Butter bei Lichtmangel in ungefähr demselben Grade gährungshemmend, wie Kochsalz bei Lichtzutritt. Das zur Säurebestimmung in der Butter übliche Verfahren ist sehr mangelhaft und die mit dessen Hülfe ermittelten Zahlenwerthe sind wenig zuverlässig; sollen richtige Ergebnisse nach diesem Verfahren erzielt werden, so muſs der Absorption der Kohlensäure der Luft Rechnung getragen werden. *Rh.*

C. F. Müller in Königsfeld, Nordenham. Säuerungsverfahren für die Erzeugung von Butter. D. R.-P. Nr. 75856 [1]). — Milch oder Rahm wird der zur Verbutterung geeignete Säuerungsgrad durch Zusatz von Salzsäure verliehen. *Sd.*

Ch. M. Blades. Cheshire-Käse [2]). — Dieser Käse, welcher ein wichtiges Nahrungsmittel ist, hat in der letzten Zeit vielfach an Qualität eingebüſst, weil zu seiner Bereitung abgerahmte Milch verwendet wird. Die Untersuchung von sechs Proben ergab:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . | 52,60 | 44,00 | 42,90 | 36,10 | 49,87 | 42,06 |
| Fett . . . . . . | 9,85 | 26,12 | 20,02 | 30,67 | 20,82 | 21,84 |
| Caseïn etc. . . . | 32,95 | 25,08 | 32,58 | 28,23 | 24,44 | 32,20 |
| Asche . . . . . | 4,60 | 4,80 | 4,50 | 5,00 | 4,87 | 3,90 |

Die Probe I. ist zweifellos aus abgerahmter Milch gemacht. *Ld.*

1) Patentbl. 15, 667. — 2) Analyst 19, 131—132.

Th. J. Klaverweiden. Das Blauwerden des Käses [1]. — Blauer Käse kommt zwar in allen Jahreszeiten, vorzugsweise aber im Frühling und im Herbst vor; nach einer gewissen Zeit des Reifens bilden sich in der Rinde und im Inneren des Käses blaue Pünktchen. Es zeigte sich, dafs dieselben von eisenhaltigen Körnchen herrühren, welche Verfasser für Schwefeleisen hält. Das Eisen gelangt entweder durch stark eisenhaltiges Wasser in den Käse oder durch irgend welche Berührung der Käsemasse mit eisernen angerosteten Gegenständen bei der Käsebereitung. Durch den während des Reifeprocesses sich im Käse entwickelnden Schwefelwasserstoff wird das Eisen dann in Schwefeleisen übergeführt. In normalem Käse fand Verfasser im Durchschnitt 0,0092 bis 0,0112 Proc., in den blauen Körnern dagegen 0,68 Proc. Eisen. *Kp.*

C. Besana. Die Grünfärbung lombardischer Käse [2]. — Besana hat nachgewiesen, dafs diese Grünfärbung von der Verwendung kupferner Gefäfse herrührt; er bespricht nun den Erfolg, der durch Verwendung verzinnter Eisengefäfse erzielt wurde. *Ld.*

**Seifen, Oele, Wachsarten.** — F. Krafft und A. Stern. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. I. [3]. — Bereits Chevreul hat nachgewiesen, dafs neutrales stearinsaures Kali durch heifses Wasser in saures Kaliumstearat von der Zusammensetzung $C_{18}H_{35}O_2K . C_{18}H_{36}O_2$ umgewandelt wird, während Kalihydrat und eine Spur Stearinsäure in Lösung gehen. Ebenso verhalten sich nach seinen Angaben „margarinsaures“ Natrium und Kalium, während ölsaures Kalium sich nur durch viel Wasser und längeres Stehenlassen bei niederer Temperatur zersetzt. Nach Chevreul wirkt das Wasser also einfach alkaliabspaltend auf die fettsauren Salze ein. Seine Arbeiten scheinen aber in Vergessenheit gerathen zu sein; denn nur so ist es zu erklären, dafs man neuerdings zu der Ansicht gekommen ist, dafs bei der Einwirkung des Wassers auf die Seifen saure und basische Salze entstehen. Zur Widerlegung dieser Anschauung haben Verfasser die Spaltung reiner fettsaurer Alkalien durch Wasser näher zu erforschen gesucht. Reines *neutrales Natriumpalmitat*, das entweder durch Lösen der Säure in heifser Natronlauge und Umkrystallisiren der Seife aus Alkohol, oder durch zwei- bis dreistündiges Kochen der Säure mit feingepulverter Soda in Alkohol oder endlich, und am besten, durch Lösen der

---

[1] Milchzeitg. 23, 540—542, 558—560. — [2] Staz. sperim. agrar. ital. 25, 275—279. — [3] Ber. 27, 1747—1754.

berechneten Menge metallischen Natriums in Alkohol, Hinzufügen der geschmolzenen Palmitinsäure und ein- bis zweistündiges Digeriren des Salzbreies auf dem Wasserbade erhalten worden war, wurde mit wechselnden Mengen Wasser aufgekocht. 2 g wurden mit der 200- bis 300- bis 900fachen Menge versetzt. Es trat starkes Schäumen ein und es entstand eine äufserst feine Tröpfchen freier Säure in Suspension haltende Flüssigkeit. Beim Erkalten schied sich eine feinkrystallinische Masse aus, die filtrirt, im Vacuum getrocknet und auf ihren Natriumgehalt untersucht wurde. Natriumpalmitat enthält 8,15 Proc. Na. Je gröfser die Menge des zugesetzten Wassers war, ein um so natriumärmeres Salz schied sich aus; bei Verwendung der 900fachen Menge wurde ein Salz erhalten mit 4,20 Proc. Natrium; es war dies das *Natriumbipalmitat*, $C_{16}H_{31}.O_2Na.C_{16}H_{32}O_2$, welches nach der Berechnung 4,31 Proc. Na enthält. Bei Anwendung kleinerer Wassermengen werden demnach saure Seifen von beliebiger Mischung erhalten. Die von den Salzausscheidungen abfiltrirten Flüssigkeiten zeigten niemals auf Zusatz von Mineralsäuren bemerkenswerthe Trübungen; sie enthielten also entgegen der neueren Anschauung keine basischen Salze. Wohl aber konnte ihnen in der Wärme durch Toluol freie Palmitinsäure entzogen werden; auch reagirten sie alkalisch und enthielten, wie durch Titration mit Schwefelsäure bewiesen wurde, freies Alkali. Ist das freie Alkali gesättigt, so tritt Trübung durch ausgeschiedene Fettsäure ein. Daraus ergiebt sich, dafs in einer heifsen verdünnten Natriumpalmitatlösung nur noch ein Theil des Alkalis und der Palmitinsäure sich sättigen; der andere Theil ist in wasserlösliches Alkali und freie Fettsäure gespalten, welch letztere sich beim Erkalten mit dem neutralen Salz zu unlöslichem saurem Salz verbindet. Die Wirkung dieser Seifenlösung beruht demnach nicht allein auf ihrem Alkaligehalt, sondern auch auf der Anwesenheit der geschmolzenen Palmitinsäure. — Ganz analog verhält sich das *Natriumstearat*, aus dem nach Chevreul das *Bistearat* durch 2000 bis 3000 Theile warmen Wassers entsteht. Durch geringere Wassermengen wird weniger Alkali abgespalten und durch 300 Theile Wasser z. B. wird ein Salz erhalten von der Zusammensetzung $3.C_{18}H_{35}O_2Na.C_{18}H_{36}O_2$. Gleiche Wassermengen entziehen dem Natriumstearat verhältnifsmäfsig mehr Alkali als dem Palmitat; die Zersetzlichkeit der Alkalisalze nimmt mithin in der Fettsäurereihe nach oben hin zu. *Neutrales ölsaures Natrium* löst sich bereits kalt in etwa der zehnfachen Menge Wasser. Auf weiteren Zusatz heifsen Wassers bleibt die Lösung zunächst klar und erst das 200fache

Gewicht bringt eine sehr geringe Trübung hervor, die auch bei der 900fachen Menge noch nicht sehr merklich ist und auf Zusatz von wenig Alkali sofort verschwindet. Das Verhalten ist demnach von dem des Palmitats und Stearats wesentlich verschieden. *Saures ölsaures Natrium* wiederum zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit viel Wasser unter reichlicher Ausscheidung sehr feiner Oeltröpfchen. *Neutrales Natriumelaïdat* erfährt beim Kochen seiner wässerigen Lösung ungefähr ebenso leicht Zersetzung, wie das Stearat. Bei Verwendung von 1500 Thln. Wasser wird ein Salz erhalten mit 3,24 Proc. Natrium; saures Natriumelaïdat enthält 3,92 Proc. Natrium, so dafs also die Zersetzung über das saure Salz hinausgeht, und freie Elaïdinsäure entsteht. Ein Unterschied im Verhalten der Elaïdinsäureseifen und derjenigen der gesättigten Fettsäuren gegenüber dem Wasser besteht nicht. Wie den neutralen Seifen durch grofse Mengen Wasser Alkali entzogen wird, so dafs saure Seifen entstehen, so geben letztere an geeignete Lösungsmittel leicht freie Fettsäure ab, indem sie neutrale Seifen bilden. Durch dieses Verhalten wird die Identificirung saurer fettsaurer Alkalien sehr erschwert. Verfasser haben jedoch für die Existenz anderer, als zweifach saurer Salze Anhaltspunkte nicht gewinnen können. *Smdt.*

F. Krafft und A. Stern. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. II. [1]). — Nachdem im ersten Theile der Arbeit gezeigt worden ist, wie die fettsauren Alkalien sich dem Wasser gegenüber verhalten, wird hier nachgewiesen, dafs die vielfach geäufserte Anschauung, die fettsauren Alkalien zerlegten sich in unlösliche saure und leicht lösliche basische Salze, unrichtig ist. Die Vertreter dieser Ansicht haben übersehen, dafs die Gebrauchsseifen Gemische mehrerer Fettsäuren sind und haben die gelöst bleibenden ölsauren Salze als basisch fettsaure Alkalien angesprochen. Es wird zunächst eine Zusammenstellung der bezüglich der Seifenwirkung geäufserten Anschauungen gegeben, worin gezeigt wird, wie sich im Laufe der Zeit die Annahme der basisch fettsauren Salze verbreitet hat. Nach Chevreul beruht die reinigende Wirkung der Seife wesentlich auf ihrer Fähigkeit, Fette zu emulgiren. Verfasser wenden sich namentlich gegen die Arbeit von Rotondi [2]), der auf Grund falscher Schlüsse, die er aus den Ergebnissen seiner Versuche zog, zum Hauptvertreter der Theorie von den

[1]) Ber. 27, 1755—1761. — [2]) Atti della R. Accad. delle scienze di Torino 19, 146.

basisch fettsauren Salzen geworden ist. Diese Verbindungen sind noch nie nachgewiesen worden; auch die Verfasser erhielten aus 3 g Elaïdinsäure und 3 g Natronhydrat nur das Salz $C_{18}H_{33}O_2Na$. Salzt man stark alkalische Seifenlösungen aus, so werden auch nur neutrale Seifen ausgeschieden. Diese Thatsache ist in der Praxis bekannt, wurde aber durch folgenden Versuch experimentell bewiesen. 2,01 g Oelsäure wurden mit 20,25 ccm n-Natronlauge und etwas Wasser verseift. Die Seife wurde mit Chlornatrium ausgesalzen, gesammelt und mit Chlornatriumlösung gewaschen. In den gesammelten Waschwässern wurde das freie Alkali titrimetrisch bestimmt; da 13,1 ccm Normalsäure dazu verbraucht wurden, waren 7,15 ccm der Lauge gebunden worden. Die angewendete Oelsäuremenge erfordert zur Neutralisation 7,03 ccm n-Natronlauge; es war also nur neutrales Oleat entstanden. Da, wie ein Versuch zeigte, Oelsäure sich durch Normalalkali in Gegenwart verdünnter Kochsalzlösung titriren läfst, ist die Bildung basischen Salzes, das in Kochsalzlösung unlöslich sein soll, als widerlegt zu betrachten. Auch palmitinsaures Natrium giebt bei der Zersetzung mit der 900fachen Menge Wasser keine bemerkbare Menge Palmitinsäure an die wässerige Flüssigkeit ab, was der Fall sein müfste, wenn sich ein leicht lösliches basisches Salz bildete. *Smdt.*

G. Schicht in Aufsig a. d. Elbe. Herstellung von festen Kali- und Kalinatronseifen. D. R.-P. Nr. 73602 [1]. — Man giebt die auf etwa 100° erhitzten Fette zu der auf etwa 135° erhitzten höchst concentrirten Kalilauge (Siedep. 130°) unter beständigem Umrühren, wobei sofortige Verseifung ohne Bräunung oder Zersetzung stattfindet. *Sd.*

J. Trabert in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Natronseife. D. R.-P. Nr. 72921 [2]. — Ammoniakseife wird mit einer auf 80° erwärmten Lösung von phosphorsaurem Natron vorsichtig versetzt, die Temperatur dann auf 100° gesteigert und unter Umrühren auf Kern gesotten. *Sd.*

J. Knobloch in Doxan bei Theresienstadt. Verfahren zur Herstellung einer Türkischrothölseife. D. R.-P. Nr. 74176 [3]. — Man stellt sulforicinölsaure Thonerde dar und kocht diese mit Natron- oder Kalilauge, oder man kocht sulforicinölsaures Natron mit Thonerdehydrat unter Druck. *Sd.*

E. A. White in Beltring. Insectenvertilgungsmittel. D. R.-P.

[1]) Patentbl. 15, 323. — [2]) Daselbst, S. 137—138. — [3]) Daselbst, S. 358.

Nr. 74024 [1]). — Das Mittel besteht aus einer Mischung aus 1 Thl. Schwefelleber mit 3 Thln. Schmierseife und 60 Thln. Wasser. *Sd.*

S. G. Hall. Temperaturerhöhung der Oele mit Schwefelsäure [2]). — Es werden die Temperaturerhöhungen verglichen, welche beobachtet werden, wenn 25 g Wasser bezw. 25 g des zu prüfenden Oeles mit 5 g Schwefelsäure von 95,4, 96,8 und 98,0 Proc. vermischt werden. *Fr.*

R. T. Thomson und Horatio Ballantyne. Ueber die Temperaturerhöhung der Oele bei der Sulfonirung [3]). — Verfasser weisen gegenüber der Mittheilung von Hall [4]) über die Sulfonirung der Oele darauf hin, dafs dieser nicht genau nach den von ihnen angegebenen Mengenverhältnissen gearbeitet habe, ohne dafs er Gründe oder genügende Beläge für die getroffenen Abänderungen gegeben habe. *Rh.*

W. Spindler und C. Stautz in Darmstadt. Auspressen des Oeles aus ölhaltigen Pflanzen und Früchten unter Zusatz von Salz oder Zucker. D. R.-P. Nr. 72211 [5]). — Behandelt man die ölhaltigen Sämereien mit kochender Salzlösung (oder Zuckerlösung) und prefst hierauf ab, so erhält man das Oel frei von löslichen Pflanzenstoffen (Pflanzenschleim, Eiweifs). *Sd.*

Ed. Donath. Zum Verhalten der fetten Schmieröle gegen Metalle [6]). — Verfasser weist an Versuchen nach, dafs die in der Technik zur Verwendung kommenden Metalle und Legirungen durch die freien Fettsäuren der ranzigen Oele allein eine kaum wahrnehmbare Veränderung erleiden, während bei Zutritt von Luft und Wasser eine nicht unbeträchtliche Einwirkung stattfindet. Den freien Fettsäuren kommt eine Art prädisponirender Wirkung zu, so dafs unter sonst gleichen Bedingungen bei Gegenwart der Fettsäuren eine raschere und lebhaftere Oxydation der Metalle stattfindet; die entstandenen Oxyde bilden mit den Fettsäuren Seifen der Schwermetalle, welche theils unlöslich, theils aber auch in den überschüssigen fetten Oelen und Fettsäuren löslich sind. Daraus darf man schliefsen, dafs, entgegen der bisherigen Anschauung, die corrodirenden Eigenschaften der fetten Oele gegenüber den Metallen nicht unmittelbar und ausschliefslich von ihrem Gehalte an freien Fettsäuren abhängig sind, sondern dafs es wesentlich ist, ob die geschmierten Metallflächen mehr oder minder mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung kommen und

---

[1]) Patentbl. 15, 345. — [2]) Chem. News 70, 244. — [3]) Daselbst, S. 293. — [4]) Siehe vorstehend. Referat. — [5]) Patentbl. 15, 10. — [6]) Dingl. pol. J. 294, 186—187.

ob durch Condensation oder andere Zufälle Wasser in die angewandten Schmiermittel gelangte. *Fr.*

Honig und Spitz. Untersuchung von Mischungen verseifbarer und unverseifbarer Fette [1]). — Das Verfahren beruht darauf, dafs man nach dem Vorschlage von Morawski und Dembski durch Behandlung mit alkoholischem Kali eine Seifenlösung herstellt, der man das nicht verseifte Fett durch Petroläther entziehen kann. *Fr.*

Hugo Nördlinger. Wie stark ranzig dürfen Speiseöle sein, bevor sie zu Genufszwecken unbrauchbar sind? [2]). — Der Rhein. Bezirksverein der Deutschen Gesellschaft f. angew. Chemie hat in seiner Wanderversammlung zu Bonn als höchst zulässigen Säuregehalt für Speiseöle vorläufig 1 Proc. festgesetzt. Wenn dies allgemein geschähe, so wären fast die gesammten europäischen Speiseöle schon in frischem Zustande als ranzig anzusehen. Denn Verfasser hat durch frühere Untersuchungen in allen Speiseölen freie Fettsäuren nachgewiesen und für Rüböl im Durchschnitt 1,19, Mohnöl 1,92, Erdnufsöl 1,94, Sesamöl 1,97 und Olivenöl 1,69 Proc. freie Fettsäuren gefunden. Da demnach sämmtliche Speiseöle im Durchschnitt 1,74 Proc. Säuregehalt aufweisen, so wären nach der obigen Forderung fast nur die künstlich entsäuerten Oele, wie die Cocosnufsbutter und das Baumwollsamenöl als nicht ranzig zu beurtheilen. *Fr.*

Ed. Spaeth. Zur Untersuchung und Unterscheidung von Mehlsorten [3]). — Verfasser benutzt die mit Aether extrahirten *Fette* von Weizenmehl, Roggenmehl und Gerstenmehl zur Unterscheidung derselben. Die Jodzahlen und besonders die Brechungsindices, welche mit dem Zeifs'schen Butterrefractometer bestimmt werden, sind bei dem Weizenmehlfett und dem Roggenmehlfett hinlänglich verschieden, um zur Identificirung der beiden Mehlsorten zu führen. Auch Gemenge der beiden Sorten kann man mit dem Refractometer als solche erkennen, wenn auch eine quantitative Analyse derselben auf diesem Wege noch nicht möglich ist. *O. H.*

P. S. Moljawko-Wisotzki. Die Untersuchung des Haferfettes [4]). — Das aus feingemahlenem Hafer mittelst Petroläther extrahirte Fett war bei auffallendem Lichte dunkelbraun, bei durchfallendem gelbbraun, bei Zimmertemperatur dickflüssig, schied

---

[1]) Revue intern. falsif. 7, 84—85. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 79—80. — [3]) Daselbst, S. 294—297. — [4]) Dissertation, St. Petersburg, 1894; Ref.: Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 646—647.

Krystalle ab und erstarrte bei — 5°. Das spec. Gew. betrug 0,852. Das durch einen schwachen Geruch und schwach saure Reaction charakterisirte Fett war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther. Die Reichert-Meifsl'sche Zahl betrug 0,9, die flüchtigen Säuren bestehen aus Ameisensäure und anscheinend Capryl- und Caprinsäure. Wie die Acetylirung des Fettes ergab, enthält dasselbe Oxyfettsäuren. Die Hübl'sche Jodzahl beträgt für das Haferfett 62,8, für die daraus frei gemachten Fettsäuren 93,1. An freien Fettsäuren finden sich im Haferfett *Erucasäure* und *Oelsäure*, wie Verfasser durch Esterificirung der Fettsäuren, Untersuchung der gebildeten Ester, vom Siedep. 228° bei 102,5 mm Druck, sowie andererseits durch Oxydation der daraus in Freiheit gesetzten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung feststellte. *Rh.*

F. Rokitanski. Untersuchung des Fettes des Maismehles [1]. — Verfasser suchte die *chemische Zusammensetzung des Fettes des Maismehles* festzustellen. Er benutzte zu seiner Untersuchung einen aus dem südöstlichen Gouvernement Rufslands stammenden, sogenannten kleinen, italienischen (gelben) Mais. Das aus demselben mit Petroläther extrahirte Fett stellte ein angenehm aromatisch riechendes, goldgelbes, neutral reagirendes, erst bei — 20° erstarrendes Oel vom spec. Gew. 0,836 dar, welches die Elaïdinreaction zeigte und erst nach einiger Zeit etwas eintrocknete. Die Hübl'sche Jodzahl war 75,8 und die Reichert-Meifsl'sche Zahl 0,87; diese zeigt bekanntlich flüchtige Fettsäuren an, unter welchen *Ameisensäure* nachgewiesen und das Vorhandensein von *Capron-, Capryl- und Caprinsäure* wahrscheinlich gemacht wurde. Das Fett wurde mit Natronlauge verseift, die Seife durch Wasserdampf zersetzt und die auf diese Weise von den flüchtigen Fettsäuren getrennten, nicht flüchtigen Fettsäuren in die Natriumsalze übergeführt und diese durch wiederholtes Waschen mit Aether von wachsähnlichen Substanzen gereinigt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Die so gewonnenen Fettsäuren wurden in die Bleisalze übergeführt, der in Aether lösliche Antheil eingedampft und aus dem Rückstande die Fettsäuren wieder frei gemacht. Ihre Jodzahl betrug 97,8 und das Bleisalz enthielt 26,05 Proc. Blei, welche Zahlen auf Anwesenheit von *Oelsäure* neben anderen Fettsäuren schliefsen lassen. Durch Acetylirung der Fettsäuren wurde nachgewiesen, dafs das Fett eine geringe Menge Oxysäure enthielt.

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 712—714.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Fettsäuren esterificirt, die gereinigten Ester unter vermindertem Druck fractionirt destillirt und der bei 240 bis 242° siedende Antheil mit Natronlauge verseift und mit Schwefelsäure zersetzt. Die so gewonnenen Fettsäuren stellten ein dickflüssiges, gelbes, etwas aromatisch riechendes Oel dar. Durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde ein krystallinisches Product erhalten, welches theilweise bei 168 bis 170° schmolz, ein Molekulargewicht von 351 besafs und ein Silbersalz mit 23,07 Proc. Silber gab. Dieser Körper wurde vom Verfasser als *Tetraoxystearinsäure* angesprochen, welche durch Oxydation von *Leinölsäure* entstanden war, während ein zweiter Theil der Oxydationsproducte wahrscheinlich *Dioxystearinsäure* enthielt. Nach Ansicht des Verfassers bedingt möglicher Weise die *Leinölsäure* die Veränderlichkeit des Maismehles. *Wt.*

W. F. Reid. Notiz über oxydirtes Leinsamenöl [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs das *oxydirte Leinsamenöl* im Laufe der Zeit bedeutende Veränderungen in seinen Eigenschaften erfährt, indem es in einem Zeitraume von fünf Jahren wieder theilweise verflüssigt wird, und machte ferner darauf aufmerksam, dafs oxydirtes Leinsamenöl in verschiedener Hinsicht grofse Aehnlichkeit mit Gummi elasticum besitzt. *Wt.*

D. Holde. Zur Kenntnifs des Sonnenblumenöls [2]). — Verfasser zog nicht enthülste Sonnenblumensamen mit Petroläther aus und erhielt 26 bis 28 Proc. eines weingelben, klaren Oeles von angenehmem Geschmack. Das specifische Gewicht desselben betrug bei 15° 0,9240, die Jodzahl 135, die Verseifungszahl 193, der Säuregehalt, berechnet auf Oelsäure, 5,6 Proc. und der Ausdehnungscoëfficient zwischen 20 und 78° 746 bis 748. Das Oel ist bei —5° klar, bei —10° trübe, bei —17° theilweise erstarrt. Der Flüssigkeitsgrad nach Engler ist bei 20° = 8,2, bei 30° = 5,5, bei 40° = 3,9, bei 50° = 3,1. Das Oel zeigt die Bechi'sche Reaction nicht; bei der Reaction nach Millian tritt eine Gelbfärbung mit bräunlichem Schimmer auf. In dünner Schicht wird das Oel bei Zimmertemperatur nach fünf Tagen fest. Es dient als Speiseöl und unter Umständen zur Verfälschung von werthvolleren Speisefetten. *Kp.*

R. Theodor. Ueber Sonnenblumenkuchenmehl [3]). — Bei dem Auspressen der Samen von *Helianthus annuus* werden neben dem

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 1020—1022. — [2]) Mittheilungen Techn. Vers.-Anst. Berlin **12**, **36**; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 79. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 531.

besonders in Rufsland als Speiseöl sehr geschätzten Sonnenblumenöl die Sonnenblumenkuchen gewonnen, die angesichts ihrer Billigkeit, Haltbarkeit, Schmackhaftigkeit und ihres hohen Nährwerthes (30 bis 44 Proc. Proteïn, 9 bis 18 Proc. Fett) weit mehr Verbreitung verdienen, als sie bisher gefunden. Neuerdings bringt man, da die Sonnenblumenkuchen härter als alle anderen Oelkuchen sind, meist das aus ihnen bereitete Mehl in den Handel. Verfasser weist darauf hin, dafs man aus einer Sorte Kuchen leicht sich zwei Qualitäten Futter durch einfaches Durchsieben der fein zerkleinerten Kuchen (2 bis 3 mm) durch einen Siebcylinder (Maschenweite circa 1 mm Durchmesser) bereiten kann, indem die bei der Oelgewinnung sich mit Fett vollsaugende Rohfaser die gröberen Theile bildet, auf dem Siebe zurückbleibt und das Durchgesiebte, das weniger Holzfaser enthält, ärmer an Fett und reicher an Proteïn wird. Man kann auf diese Weise schon für die erforderlichen Fütterungszwecke sich ein geeignetes Verhältnifs herstellen. Z. B. ergab ein Sonnenblumenkuchenmehl mit 40,3 Proc. Proteïn und 15,7 Proc. Fett nach dem Sieben eine kleinere Partie mit 46,3 Proc. Proteïn und 12,67 Proc. Fett und eine gröfsere auf dem Sieb zurückbleibende Partie mit 35,8 Proc. Proteïn und 16,59 Proc. Fett. *Rh.*

Arthur Schattenfroh. Ueber das Kürbisöl [1]). — Verfasser untersuchte ein in *Steiermark* durch Auspressen von vorher erhitzen Kürbissamen gewonnenes Kürbisöl, das folgende Constanten ergab: Spec. Gew. 0,9234 bezw. 0,9226 bei 20°, Erstarrungspunkt — 15 bis — 16°, Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren 25 bis 27°, ihr Erstarrungspunkt 23 bis 24°. Das dickflüssige, im durchfallenden Lichte grünlich, im auffallenden Lichte dunkelbraun gefärbte, vollkommen klare und durchsichtige Oel ist optisch inactiv; sein Spectrum hat ziemlich charakteristische Absorptionsstreifen. Das Oel ist unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform etc.; in einem Gemisch von Alkohol und Aether 10:20 lösen sich 25 Volumina Oel. Die Säurezahl betrug im Mittel 1,27, die Verseifungszahl 188,7, die Aetherzahl 187,3, der Glyceringehalt 8 Proc. (ber. 10,25 Proc.), die Reichert-Meifsl'sche Zahl 9,24, die Jodzahl 113,4, die Acetylzahl 27,2, die Hehner'sche Zahl 96,2 und das Unverseifbare 1,52 Proc. Das Oel enthält Phytostearin, woraus sich auch zum Theil der Mindergehalt an Glycerin erklären läfst. Das Verhältnifs der flüssigen zu den festen Fettsäuren ermittelte Verfasser durch Trennung ihrer Blei-

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 202—205.

salze mittelst Aether zu 80,9 Proc. flüssigen und 15,5 Proc. festen unlöslichen Säuren. Das Kürbisöl ist frei von Stickstoff, Chlor, Schwefel und von Lecithin; charakteristische Farbenreactionen liefsen sich für dasselbe nicht auffinden. *Rh.*

H. Schwanert. Oel der Samen von Bilsenkraut [1]). — Das vom Apotheker Marsson aus reifen Samen von Hyoscyamus niger durch Auskochen mit Weingeist erhaltene Oel war klar, schwach gelblichgrün, neutral, geruchlos, von mildem, indifferentem Geschmack, dem spec. Gew. 0,9291 bei 15°, bei gewöhnlicher Temperatur in 48,6 Thln. 94 proc., in 17 Thln. absolutem Alkohol löslich, leichter in der Siedehitze, sehr leicht in Aether. Es ist ein nicht trocknendes Oel, wenn es auch an der Luft allmählich eine zähe Masse giebt und besteht gröfstentheils aus dem Glycerid der Oelsäure [2]) neben wenig Palmitin. Die Hübl'sche Zahl wurde im Mittel zu 156,25 (Grenzwerthe 154,5 und 157,6) gefunden, die Gantter'sche zu 64,48 (Grenzwerthe 60,44 und 66,94). *S.*

R. Henriques in Berlin. Herstellung von Kautschuksurrogaten aus trocknenden Oelen und Chlorschwefel. D. R.-P. Nr. 73045 [3]). — Die trocknenden Oele werden vor ihrer Behandlung mit Chlorschwefel oxydirt, indem man sie bei höherer Temperatur der Luft aussetzt. Man kommt dann mit viel weniger Chlorschwefel aus und die erhaltenen Producte, „*Factis*" genannt, enthalten nur $4^1/_2$ bis $6^1/_2$ Proc. Schwefel und etwa gleich viel Chlor. *Sd.*

W. N. Blakeman jun. in Mount Vernon, New-York. Verfahren zum Verdicken trocknender Oele. D. R.-P. Nr. 72389 [4]). — Thonerdeseife wird in der Wärme mit der drei- bis fünffachen Menge Sonnenblumen- oder Baumwollsamenöl gemischt und von der erhaltenen gallertartigen Masse dem trocknenden Oele 5 bis 7 Proc. zugesetzt. *Sd.*

T. Marie. Extraction der freien Säuren aus dem Bienenwachs [5]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers verfährt man zur *Extraction der freien Säuren aus dem Bienenwachs* am besten folgendermafsen: Man extrahirt das Wachs mit siedendem Alkohol, destillirt den gröfsten Theil des Alkohols aus der Lösung ab und prefst den nach dem Erkalten krystallinischen Rückstand

---

[1]) Arch. Pharm. **232**, 130—136. — [2]) Es wurde noch besonders nachgewiesen, dafs die Säure nicht Leinölsäure oder Ricinusölsäure ist. Es zeigte sich hierbei, dafs ölsaurer Baryt beim Auswaschen mit reinem Wasser fortwährend Baryt verliert (nicht mit ammoniakhaltigem). — [3]) Patentbl. 15, 181. — [4]) Daselbst, S. 26. — [5]) Compt. rend. **119**, 428—431; Bull. soc. chim. [3] **11**, 908—911; J. Pharm. Chim. [3] **30**, 199—202.

aus, um ihn von den öligen und färbenden Producten zu befreien. Der feste Prefskuchen wird geschmolzen, mehrere Male mit siedendem Wasser gewaschen und mit Kohle entfärbt, wodurch man eine kaum noch gelb gefärbte, bei 70° schmelzende Masse erhält, welche mit Aetzkali und Kali-Kalk bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung gekocht wird. Nach dem Erkalten wird die Masse fein gepulvert, in einer grofsen Menge Wasser aufgeschlämmt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die stark alkalische Lösung wird mit stark verdünnter Salzsäure gesättigt, wobei die Säuren, in Folge des Vorhandenseins der löslichen Calciumsalze in dem Gemisch, vollständig in unlösliche Calciumsalze übergeführt werden. Diese Salze werden abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit siedendem Alkohol und Benzol extrahirt, welche die neutralen Verbindungen lösen. Die daraus isolirten Säuren schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch sie von der kleinen, von dem Myricin herrührenden Menge Palmitinsäure befreit werden, bei 79 bis 80°. Zur Trennung dieses Säuregemisches zerreibt man dasselbe sehr fein mit dem 30fachen seines Gewichtes Methylalkohol und erhitzt dann langsam. Sobald die Flüssigkeit anfängt zu sieden, filtrirt man sie durch einen auf 60° erwärmten Heifswassertrichter ab. Das Filtrat enthält hauptsächlich *Cerotinsäure*, welche beim Erkalten auskrystallisirt. Man wiederholt diese Behandlung, indem man jedes Mal das Volumen des Lösungsmittels vermindert, so lange, bis der Rückstand zweimal hinter einander bei 78° schmilzt. Das in Lösung gegangene Product schmilzt dann bei 76°. Eine einzige Krystallisation aus Methylalkohol erhöht diesen Schmelzpunkt auf 77,5°. Aus dem ungelöst gebliebenen Rückstande läfst sich durch wiederholtes Behandeln mit Methylalkohol *Melissinsäure* extrahiren, welche sehr schwer löslich ist und sich als identisch erwies mit der von Story-Maskelyne und Pieverling aus dem Carnaubawachs abgeschiedenen Melissinsäure. Die rohe *Cerotinsäure* enthält 30 bis 40 Proc. homologe Säuren. *Wt.*

W. Seifert. Ueber einen neuen Bestandtheil der Traubenbeeren amerikanischer Reben und den Wachskörper derselben [1]. — Obwohl die wachsartigen Ueberzüge auf den Traubenbeeren den für manche Traubensorten charakteristischen Duft zu bilden und auch das Bouquet der Weine zu beeinflussen scheinen, sind dieselben bisher näher noch nicht untersucht worden. Verfasser hat deshalb versucht, dieselben zu isoliren und ihrer chemischen

[1] Landw. Vers.-Stat. 45, 173—186.

Zusammensetzung nach zu bestimmen. Er verwendete zu seinen Versuchen die Beeren *amerikanischer* Traubensorten, die vorsichtig mit einer Scheere von den Kämmen abgeschnitten und in einer geräumigen Flasche mit Chloroform übergossen wurden. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Chloroform abgegossen, im Scheidetrichter von dem ausgetretenen Most getrennt und abdestillirt. Der eine feste, gelblichbraune, balsamisch riechende Masse darstellende Rückstand (47,24 g von 103,15 kg Beeren) wurde zunächst mit Wasser ausgelaugt, dann getrocknet und mit heifsem Alkohol behandelt; er konnte dadurch in drei Theile zerlegt werden: in den in heifsem Alkohol unlöslichen Rückstand C, in die in heifsem Alkohol lösliche, beim Erkalten sich gallertartig ausscheidende Masse B und in einen in kaltem Alkohol gelöst bleibenden Theil A. Aus der alkoholischen Lösung A schieden sich nach 24 Stunden feine, wawellitartig gruppirte Nadeln aus, die einen bis dahin unbekannten Körper darstellen, der *Vitin* benannt worden ist. Durch Umkrystallisiren wurde er in Form rein weifser, seideglänzender, geschmack- und geruchloser Nadeln erhalten. Das *Vitin* ist optisch activ ($\alpha_D = + 59^0 87'$) und schmilzt nach vorhergehender Sinterung und Bräunung bei 250 bis 255°. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung kommt ihm die Formel $C_{20}H_{32}O_2$, oder vielmehr, da es ein *Acetylderivat* zu liefern vermag, die Formel $C_{20}H_{31}O.OH$ zu. Es bildet beständige *Salze*, von denen das *Ammonium-*, *Kalk-*, *Kupfer-*, *Blei-* und *Silbersalz* dargestellt und untersucht worden sind. Verfasser hat die Löslichkeitsverhältnisse bestimmt und auch eine Reihe von Farbreactionen beschrieben. Wie das Urson und die Abietinsäure giebt Vitin die Liebermann'sche Farbreaction. In sehr wenig Eisessig gelöst und mit viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, liefert es eine purpurrothe Lösung, die verdünnt stark fluorescirt; bei Zusatz von wenig Schwefelsäure tritt tief blauviolette Färbung ein. Wird *Vitin* mit Salzsäure und Eisenchlorid allmählich zur Trockne verdampft, so entsteht eine rothe, dann blauviolette Färbung, die schliefslich in ein schmutziges Grün übergeht. Dieselbe Reaction giebt Cholesterin; von diesem unterscheidet sich aber *Vitin* dadurch, dafs es die charakteristische Reaction mit Chloroform und Schwefelsäure nicht zeigt. Der mit B bezeichnete Körper wurde durch wiederholte Behandlung mit heifsem Alkohol gereinigt und stellt eine bräunlichgelbe, in dünner Schicht durchscheinende, wachsartige Masse dar, die bei 69 bis 70° schmilzt und einen an Melissenöl erinnernden Geruch hat. Er besteht aus 80,37 Proc. Kohlenstoff,

12,99 Proc. Wasserstoff und 6,64 Proc. Sauerstoff. Es ist wahrscheinlich ein *wachsartiger Körper*, der aber nicht einheitlich ist; durch Behandlung mit alkoholischem Natron wurde er verseift. Nach den gebräuchlichen Methoden wurden die Wachsalkohole und die Fettsäuren getrennt und durch Ausziehen mit Petroläther in mehrere Fractionen zerlegt. Bei den Alkoholen zeichnete sich eine Fraction aus, die den Schmelzp. 66° zeigte und nach der Analyse *Myricylalkohol* ist; unter den Fractionen der Fettsäuren befand sich eine, die bei 79° schmolz und *Cerotinsäure bezw. Melissinsäure* sein dürfte. Eine genauere Untersuchung hat wegen Mangel an Material nicht stattfinden können. Der in Alkohol ganz unlösliche Rückstand C, eine braune, durchscheinende Masse, schmolz bei 72°. Er wurde durch Verseifung wie der Körper B zerlegt. Von den einzelnen Fractionen sind nur die Schmelzpunkte bestimmt worden. Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs die *Wachssubstanz* der Traubenbeeren gröfstentheils aus solchen Verbindungen besteht, die einerseits dem Ceryl- und Myricylalkohol, andererseits der Palmitin- und Cerotinsäure nahestehen. Was das *Vitin* anbelangt, so ist auch aus den Beeren der *Vitis vinifera* ein sehr ähnlicher Körper hergestellt worden. *Smdt.*

---

## Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

A. Berg. Ueber eine Reaction der Alkoholsäuren [1]). — Die von Uffelmann angegebene Reaction auf *Milchsäure* (Gelbfärbung einer sehr verdünnten, mit Phenol schwach amethystfarben gemachten Lösung von Eisenchlorid) ist eine *allgemeine Reaction der Oxysäuren* und wird am besten mit einer Eisenchloridlösung ausgeführt, welche in 100 ccm je zwei Tropfen Eisenchlorid von 45° B. und Salzsäure von 22° B. enthält. Der Phenolzusatz wirkt nur störend. Die Reaction trat intensiv ein mit Glycolsäure, Milchsäure und $\alpha$-Oxyisobuttersäure, Glycerinsäure, Gluconsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Phenylglycolsäure; nur sehr schwach mit Methyl- und Aethyl-$\alpha$-oxybuttersäure. *S.*

L. Simon. Ueber das Drehungsvermögen des Pyrotraubensäure- und Milchsäureamylesters [2]). — Die Ester wurden mit activem Amylalkohol (von Claudon) dargestellt, dessen Drehung $[\alpha]_D = -4,15^0$ war, und zwar durch blofses Kochen mit den freien Säuren am Rückflufskühler ohne Entwässerungsmittel. Die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 882—883. — [2]) Daselbst, S. 760—767.

Grenze der Esterificirung lag bei der Pyrotraubensäure bei 60 Proc. Das Rohproduct wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Der *active Pyrotraubensäureamylester*, $C_8H_{14}O_3$, ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 85 bis 86° (16 mm), 185 bis 186° (atmosphärischer Druck). $D^{15} = 0{,}984$. Die Drehung $[\alpha]_D^{15} = 3^0 25'$ wird durch Lösen in Essigsäure oder Essigester nicht merklich geändert. Refractionsindex $n$ für den Strahl $D$ bei $19^0 = 1{,}420617$, seine Aenderung mit der Temperatur $\frac{dn}{dt} = -0{,}000474$, seine Abhängigkeit von der Wellenlänge

$$n = 1{,}409170 + \frac{0{,}0038557}{\lambda^2} + \frac{0{,}00003881}{\lambda^4},$$

woraus sich $n_\infty = 1{,}409170$ ergiebt. Die molekulare Refraction $\frac{n-1}{D} M$ ergiebt sich hieraus $= 65{,}73$ (berechnet 66,23). Der *active Milchsäureamylester* (aus inactiver Säure) siedet bei 92° (11 mm), bei 195° (atmosphärischer Druck) und läfst sich nicht zerlegen, was man nach der Einwirkung activer Substanzen auf andere racemische Verbindungen hätte erwarten können, $[\alpha]_D = 2^0 50'$. Der übrige Theil der Arbeit enthält Betrachtungen über die Veränderung der Drehung activer Körper durch Einführung verschiedener Atomcomplexe, insbesondere wird hervorgehoben, dafs das Atomgewicht dieser Complexe nicht zur Erklärung der Veränderung ausreiche (Guye), sondern dafs von wesentlichstem Einflufs ihre chemische Function sei. *S.*

C. A. Bischoff u. P. Walden. Ueber Derivate der Glycolsäure [1]). — Im Anschlufs an ihre vorläufige Mittheilung [2]) über die Darstellung von *Glycolid* theilen die Verfasser mit, dafs das bei 220° schmelzende *Glycolid*, welches als *Polyglycolid* bezeichnet wird, am besten nach dem Verfahren von Norton u. Tscherniak [3]) durch Erhitzen von chloressigsaurem Natrium auf 150° erhalten wird, wobei man gut thut, der Salzmasse eine genügende Menge einer zwischen 150 und 200° siedenden Petroleumfraction hinzuzusetzen. Bei der Destillation im Vacuum verwandelt das Polyglycolid sich in ein bei 86 bis 87° schmelzendes *Glycolid*, $C_4H_4O_4$, welches aus Alkohol und Chloroform in grofsen Blättern krystallisirt, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heifsem Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich ist und auch bei der Destillation von bromessigsaurem Natrium im Vacuum gewonnen

---

[1]) Ann. Chem. 279, 45—70. — [2]) Ber. 26, 262; JB. f. 1893, S. 722. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 30, 102; JB. f. 1878, S. 686.

wird. Bei der Destillation an der Luft geht das bei 86 bis 87° schmelzende Glycolid wieder in das bei 223° schmelzende Polyglycolid über. Beim Erwärmen im Druckrohr, mit oder ohne Chlorzink, erfährt es die gleiche Umwandlung. In kaltem Wasser ist das Glycolid schwer, in heifsem Wasser leichter löslich, wird aber auch hierbei schon theilweise in die polymere Modification verwandelt. Beim mehrstündigen Kochen mit Wasser geht das Glycolid in Glycolsäure über. Das *Calciumglycolat*, $CaC_4H_6O_6 . 3H_2O$, krystallisirt, wie schon Boettinger[1]) angegeben, mit 3 Mol. Krystallwasser. Schneller wie durch Wasser wird das Glycolid durch Natronlauge in Glycolsäure umgewandelt; durch Behandeln mit Anilin wird es in das *Glycolsäureanilid*, $(OH)CH_2-CO-NH-C_6H_5$, übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in grofsen Rhomboëdern, aus Benzol in mikroskopischen Säulen und schmilzt bei 97°. Die Angabe von Norton und Tscherniak[2]), dafs dasselbe aus Wasser in zweierlei Formen, bei 92° schmelzenden Prismen und bei 108° schmelzenden Nadeln krystallisirt, wurde von den Verfassern nicht bestätigt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird es nicht in Acetanilid gespalten. Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf Glycolsäureanilid unter Kühlung entstehende *α-γ-Dichlor-β-anilacetessigsäureanilidchlorid*, $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$, welches von Wallach[3]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetanilid erhalten wurde, krystallisirt aus Aceton oder Alkohol in gelben, bei 209 bis 212° sich zersetzenden Nadeln, welche in kaltem und heifsem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Natronlauge, verdünnter und concentrirter Salzsäure, kaltem Alkohol und Aceton schwer löslich sind. Durch Zersetzen in alkoholischer Lösung mit verdünnter Sodalösung wird es in eine *Base*, $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$, übergeführt, welche wahrscheinlich als *1-3-Dianil-2-4-dichlorcyclobutan* aufzufassen ist, und aus Chloroform in fast farblosen, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese Base, welche aufser in kaltem Wasser und Ligroin in den meisten Solventien leicht löslich ist, wird durch Mineralsäure und Essigsäure in intensiv gelb gefärbte Salze umgewandelt, und ist das *Chlorhydrat*, welches beim Uebergiefsen der Base mit concentrirter Salzsäure entsteht, möglicher Weise identisch mit dem oben beschriebenen gelben Körper $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird die Base $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$ in

---

[1]) Ann. Chem. **198**, 218; JB. f. 1879, S. 602. — [2]) Ber. **12**, 285; JB. f. 1878, S. 686. — [3]) Ann. Chem. **214**, 221; JB. f. 1882, S. 808 ff.

einen Körper $C_{16}H_{15}N_2Cl$ umgewandelt, der vermuthlich das 1-3-Dianil-4-chlorbutan darstellt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 172° schmilzt. Hiernach enthält das primäre Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Glycolsäureanilid, $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$, die drei Chloratome verschieden fest gebunden, das eine tritt beim Behandeln mit Soda als Chlorwasserstoff aus, zwei werden bei der Reduction in saurer Lösung durch Wasserstoff substituirt und alle drei werden bei der Reduction in alkalischer Lösung eliminirt. Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (40 g) auf Chloracetanilid (15 g) in der Wärme entstehende *Dichloracetanilid*, $Cl_2-CH-CO-NH-C_6H_5$, krystallisirt aus seiner Lösung in alkoholischer Salzsäure auf Zusatz von Wasser in glänzenden, bei 116 bis 117° schmelzenden Spiefsen. Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf Glycolsäureanilid (1 Mol.) in einer Lösung von Phosphoroxychlorid in der Kälte entstehende *Chloracetanilid*, $Cl-CH_2-CO-NH-C_6H_5$, schmilzt bei 133,5 bis 134,5°. Der *Phosphorsäuretriglycolsäureanilidester*, $O=P\equiv(O-CH_2-CO-NHC_6H_5)_3$, bildet sich aus Glycolsäureanilid auf verschiedene Weise, einmal beim Behandeln einer Mischung von Glycolsäureanilid (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (2 Mol.) mit Chloroform, ferner bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Glycolsäureanilid, und auch beim Behandeln von Glycolsäureanilid (1 Mol.) in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid. Er ist in kaltem und heifsem Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Mineralsäuren, kaltem Aceton, Alkohol und Eisessig schwer, in heifsem Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und in heifser Natronlauge leicht löslich und krystallisirt in feinen, farblosen, bei 196° schmelzenden Nadeln. Das endlich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid im Ueberschufs (5 Mol.) auf Glycolsäureanilid entstehende *Oxanilid*, $C_6H_5-NH-CO-CO-NH-C_6H_5$, bildet farblose, schuppige, bei 247° schmelzende Krystalle. Das *Glycolsäure-o-toluid*, $HO-CH_2-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, wurde einmal durch Erhitzen von Polyglycolid (15 g) mit o-Toluidin (28 g) und ferner auch durch zwei- bis dreistündiges Kochen molekularer Mengen von Glycolsäure und o-Toluidin gewonnen. Es erscheint in zwei Zoll langen Nadeln, welche bei 67° schmelzen und in kaltem Wasser, Ligroin, Aether, Schwefelkohlenstoff schwer, in Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Der früher [1]) als Glycolsäure-o-toluid bezeichnete, bei 188 bis 189° schmelzende Körper mufs als ein Di(acetylglycolyl)äthylendi-o-tolyldiamin aufgefafst

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 299; JB. f. 1888, S. 1128 ff.

werden. Der beim Behandeln eines Gemisches von Glycolsäure-o-toluid (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (2 Mol.) mit Chloroform sich bildende *Phosphorsäuretriglycolsäure-o-toluidester*, O=P ≡(O–$CH_2$–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$)$_3$, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, bei 143° schmelzenden Prismen. Als Nebenproduct entsteht hierbei noch *Chloracetyl-o-toluid*, Cl–$CH_2$–CO–NH–$C_6H_4$ –$CH_3$, welches sich als identisch erwies mit der von Abenius und Widman[1]) beschriebenen Verbindung und farblose, bei 111 bis 112° schmelzende Blätter darstellt. Der beim Lösen von Glycolsäure-o-toluid (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in Chloroform und Behandeln der Lösung mit Wasser entstehende *Phosphorsäurediglycolsäure-o-toluidester*, O=P(OH)(O–$CH_2$–CO–NH –$C_6H_4$–$CH_3$)$_2$, bildet ein anscheinend amorphes, weifses Pulver, schmilzt bei 168 bis 170°, ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Aether, kaltem Essigäther, Alkohol und Aceton, leichter löslich in heifsem Chloroform, Essigäther, Alkohol und Eisessig. Das analog der o-Verbindung dargestellte *Glycolsäure-p-toluid*, HO–$CH_2$–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$, erscheint in farblosen, bei 143° schmelzenden, in Ligroin, Aether, Schwefelkohlenstoff, kaltem Wasser, Benzol und Chloroform schwer, in heifsem Wasser, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Aceton, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslichen Nadeln. Das beim Behandeln von Glycolsäure-p-toluid mit Phosphorpentachlorid sich bildende *α-γ-Dichlor-β-p-tolylacetessigäther-p-toluidimidchlorid*, $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$, stellt intensiv hochgelb gefärbte Krystalle dar, welche zwischen 263 und 265° zusammensintern und sich bei 270° unter Schwärzung zersetzen, und wird beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Sodalösung in die Base $C_{18}H_{16}N_2Cl_2$ (1-3-Di-p-tolil-2-4-dichlorcyclobutan) übergeführt, welche bei 133° schmelzende, verfilzte Nädelchen darstellt. Beim Behandeln von Glycolsäure-p-toluid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in Chloroformlösung erhält man *Phosphorsäuretriglycolsäure-p-toluidester*, O=P≡(O–$CH_2$–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$), in farblosen, bei 188° schmelzenden Nadeln. Das dabei als Nebenproduct sich bildende *Chloracetyl-p-toluid*, Cl–$CH_2$–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$, erwies sich mit der von P. J. Meyer[2]) aus Chloracetylchlorid und p-Toluidin gewonnenen Verbindung völlig identisch, es schmilzt bei 161 bis 162°. Das bei der Einwirkung von 5 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Glycolsäure-p-toluid entstehende *Oxalsäure-p-toluid*, $CH_3$ –$C_6H_4$–NH–CO–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$, schmilzt bei 263° und ist mit

[1]) J. pr. Chem. [2] 38, 299; JB. f. 1888, S. 1129. — [2]) Ber. 8, 1154.

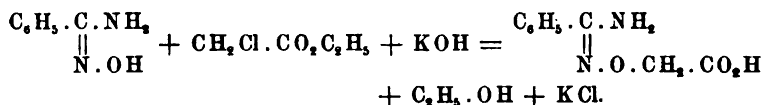
der von Hübner[1]) beschriebenen Verbindung identisch. *Glycolsäure-α-naphtalid*, $HO{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}C_{10}H_7$, durch Behandeln von Polyglycolid (1 Mol.) mit α-Naphtylamin (1 Mol.) dargestellt, krystallisirt aus Aceton in farblosen, anscheinend monoklinen, bei 128° schmelzenden, in kaltem Wasser, Toluol, Benzol, Chloroform und Ligroin schwer, in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich, in heifsem Wasser, Aether, heifsem Benzol und Toluol leicht, in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslichen Tafeln. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es in das bei 159° schmelzende *Acet-α-naphtalid*, $CH_3{-}CO{-}NH{-}C_{10}H_7$, übergeführt. Das analog der α-Verbindung gewonnene *Glycolsäure-β-naphtalid*, $HO{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}C_{10}H_7$, krystallisirt in farblosen, bei 138° schmelzenden, in Ligroin, kaltem Wasser, Benzol und Toluol sehr schwer, in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich, in heifsem Wasser, Alkohol, Benzol und Toluol leicht, in Aether, heifsem Aceton und Eisessig sehr leicht löslichen Nadeln und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das bei 132° schmelzende Acet-β-naphtalid, $CH_3{-}CO{-}NH{-}C_{10}H_7$, über. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glycolsäure-β-naphtalid in Benzollösung wurde *Phosphorsäuretriglycolsäure-β-naphtalidester*, $O{-}P{\equiv}(O{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}C_{10}H_7)_3$, in feinen, weifsen, sich verfilzenden, zwischen 192 und 196° schmelzenden, in Wasser, Aether, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol, kaltem Aceton und Eisessig leicht löslichen Nadeln erhalten. Als Nebenproduct hierbei entsteht noch *β-Naphtylaminchlorhydrat*, $C_{10}H_7{-}NH_2.HCl$, in perlmutterglänzenden, keinen ganz scharfen Schmelzpunkt zeigenden, in Aether, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig löslichen Blättchen. *Wt.*

W. H. Gintl. Ueber das Verhalten des äthylglycolsauren Kalks bei der trockenen Destillation[2]). — Bei dieser in einer ter Meer-Retorte im Wasserstoffstrom ausgeführten Destillation wurde neben relativ kleinen Mengen von Alkohol und Wasser als Hauptproduct *Diäthoxyaceton*, $C_7H_{14}O_3 = CO(CH_2OC_2H_5)_2$, erhalten[3]). Die Reaction verläuft also anders als in der aromatischen Reihe, da bei der Destillation der alkyloxybenzoësauren Salze nie Ketone entstehen, sondern in der Regel alkyloxybenzoësaures Alkyl. *S.*

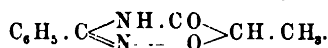
---

[1]) Ann. Chem. 209, 371. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 803—806. — [3]) Grimaux u. Lefèvre, JB. f. 1888, S. 1583; Erlenbach, JB. f. 1892, S. 1683.

A. Werner u. E. Sonnenfeld. Ueber Hydroxylaminessigsäure und α-Hydroxylaminpropionsäure [1]). — In einer früheren Mittheilung hat Werner [2]) eine Reihe Verbindungen beschrieben, die von Benzenylamidoxim aus zur Hydroxylaminessigsäure führen. Der eingeschlagene Weg ist folgender. Durch Einwirkung von Chloressigsäureester auf Benzenylamidoxim wird Benzenylamidoximessigsäure gewonnen:



Als Nebenproduct bildet sich hierbei ein Anhydrid dieser Säure, Benzenylamidoessigsäureanhydrid. Durch Diazotiren in salzsaurer Lösung läſst sich die Amidosäure in die entsprechende Chlorverbindung überführen, welche weiter durch Einwirkung von Natriumäthylat in die Aethylhydroximessigsäure verwandelt wird. Durch Spaltung mit Säuren erhält man aus dieser Verbindung Hydroxylaminessigsäure: $C_6H_5.C(OC_2H_5):N.O.CH_2.CO_2H + HCl + H_2O = C_6H_5.CO.OC_2H_5 + NH_2.O.CH_2.CO_2H, HCl$. In ähnlicher Weise läſst sich aus Benzenylamidoxim und α-Brompropionsäureester die α-Hydroxylaminpropionsäure gewinnen. In der Abhandlung werden folgende Verbindungen beschrieben. *Salzsaure Hydroxylaminessigsäure*, $CO_2H.CH_2.O.NH_3Cl$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 156°. Durch Behandlung mit Silberoxyd wird sie in das krystallisirende hydroxylaminessigsaure Silber übergeführt, welches, mit Schwefelwasserstoff behandelt, die freie *Hydroxylaminessigsäure*, $NH_2.O.CH_2.CO_2H$, liefert. Diese besitzt gummiartige Consistenz und löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether und Benzol. Das Nitrat und Sulfat der Säure sind krystallisirend. *α-Benzenylamidoximpropionsäure*, $C_6H_5.C(NH_2):N.O.CH(CH_3).CO_2H$, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 129°. Der Schmelzp. ist identisch mit dem des *Anhydrids* dieser Säure:



Zwischenproducte bei der Ueberführung der Amidosäure in Hydroxylaminpropionsäure sind *Benzenylchloroximpropionsäure*, $C_6H_5.C(Cl):N.O.CH(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp. 102°), und *Aethylbenzhydroximpropionsäure*, $C_6H_5.C(OC_2H_5):N.O.CH(CH_3).CO_2H$, ein im Exsiccator allmählich erstarrendes Oel. *α-Hydroxylaminpropionsäure*, $NH_2.O.CH(CH_3).CO_2H$, ist eine gummiartige Masse,

[1]) Ber. 27, 3350—3354. — [2]) Ber. 26, 1567; JB. f. 1893, S. 933.

die in Wasser sehr leicht löslich ist. Ihr *Hydrochlorid* krystallisirt gut und schmilzt bei 168°. *Ht.*

C. A. Bischoff u. P. Walden. Ueber Derivate der Milchsäure [1]. — Das *Lactid*, $C_6H_8O_4$, welches am besten durch Erhitzen von Milchsäure in einem trockenen Luftstrome auf 150° erhalten wird [2], entsteht auch bei der Destillation von α-brompropionsaurem Natrium [3] sowohl an der Luft, als auch im Vacuum. Unter den Verhältnissen, bei welchen sich das Glycolid polymerisirt, bleibt es beständig. Beim Erhitzen mit Anilin geht es in das schon von Leipen [4] beschriebene, bei 58° schmelzende *Milchsäureanilid*, $CH_3$-CHOH-CO-NH$C_6H_5$, über, welches sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von *Acetanilid*, $CH_3$-CO-NH -$C_6H_5$, spaltet. Wird Milchsäureanilid (10 g) mit Phosphorpentachlorid (12,5 g) in der Wärme behandelt, so erhält man einen in kleinen, bei 79 bis 82° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Körper*, $C_{15}H_{18}N_2Cl_2O_2$, welcher beim Behandeln mit Wasser nach der Gleichung: $C_{15}H_{18}N_2Cl_2O_2 = C_9H_9NO_2 + HCl + C_6H_5NH_2.HCl$ in Salzsäure, Anilinchlorhydrat und *Brenztraubensäureanilid*, $C_9H_9N_2O_2$, gespalten wird. Dieses von J. U. Nef [5] aus Phenylisonitril und Acetylchlorid gewonnene *Brenztraubensäureanilid* wird am besten erhalten, indem man Milchsäureanilid (1 Mol.) in der Wärme in der zehnfachen Menge Benzol löst, nach dem Erkalten Phosphorpentachlorid (2 Mol.) portionsweise in die Lösung einträgt, die Masse durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung bringt, mit wässeriger Sodalösung neutralisirt, stehen läfst, von dem als Nebenproduct entstehenden Phosphorsäuretrimilchsäureanilidester abfiltrirt, und die von diesem abfiltrirte, getrocknete Benzollösung verdunsten läfst. Das so gewonnene *Brenztraubensäureanilid* krystallisirt aus Ligroin in tafelförmigen Krystallen von dreiseitigem Habitus mit zwei gekrümmten Flächen, die nach Messungen von Dofs wahrscheinlich hemimorph-rhombisch oder monoklin sind. Es läfst sich sublimiren und zersetzt sich bei 252°. Mit Phenylhydrazin bildet es ein auch von Nef (l. c.) schon beschriebenes Hydrazonhydrat, welches bei 105° schmilzt, beim weiteren Erhitzen fest wird und dann bei 162 bis 167° schmilzt. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Brenztraubensäureanilids erhält man ein *polymeres Brenztraubensäureanilid*, $C_{18}H_{18}N_2O_4$,

[1] Ann. Chem. **279**, 71—99. — [2] Wislicenus, Ann. Chem. **167**, 318. — [3] Bischoff u. Walden, Ber. **26**, 263; JB. f. 1893, S. 722. — [4] Monatsh. Chem. **9**, 48; JB. f. 1888, S. 1755 ff. — [5] Ann. Chem. **270**, 299; JB. f. 1892, S. 901 ff.

welches dünne, glänzende, bei 209° schmelzende, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und verdünnten Mineralsäuren schwer, in concentrirten Säuren, Eisessig und heifsem Alkohol leicht lösliche Prismen darstellt, beim Sublimiren wieder in die einfache Form übergeht und mit Phenylhydrazin nicht reagirt, woraus geschlossen werden dürfte, dafs bei der Polymerisation die Verkettung an der CO-Gruppe stattgefunden hat. Wird Milchsäureanilid (10 g) in Benzol (30 g) gelöst, mit Phosphorpentachlorid (25 g) behandelt und das hierbei entstehende flüssige Reactionsproduct der Destillation im Vacuum unterworfen, so entsteht *α-Chlorpropionsäureanilid*, $CH_3-CHCl-CO-NH-C_6H_5$, welches farblose, bei 92° schmelzende Blättchen darstellt. Der schon, wie oben erwähnt, bei der Darstellung des Brenztraubensäureanilids als Nebenproduct entstehende *Phosphorsäuretrimilchsäureanilidester*, $O=P\equiv[O-CH(CH_3)-CO-NH-C_6H_5]_3$, wird als Hauptproduct erhalten, wenn man das Milchsäureanilid (5 g) in Phosphoroxychlorid (45 g) löst und in die Lösung die 1 Mol. entsprechende Menge Phosphorpentachlorid einträgt. Es stellt farblose, kleine, längliche, vierseitige, bei 205° schmelzende Tafeln dar, welche in Wasser, Säuren, Alkalien, ferner in Benzol, Ligroin, Aceton, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Chloroform, Eisessig und absolutem Alkohol, namentlich in der Wärme, leicht löslich sind. Das schon von Leipen (l. c.) beschriebene, durch Erhitzen von Milchsäure (200 g) und o-Toluidin (236,6 g) auf 200° gewonnene *Milchsäure-o-toluid*, $CH_3-CH(OH)-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, erscheint, aus Ligroin oder Aether krystallisirt, in farblosen, concentrisch gruppirten, bei 75 bis 76° schmelzenden, in Benzol, Aether, Alkohol, Aceton, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das von den Verfassern schon früher [1]) erwähnte, beim dreistündigen Erhitzen von Milchsäure-o-toluid (5 g) mit Phosphorpentachlorid (11,7 g) im Wasserbade entstehende *Brenztraubensäure-o-toluid*, $CH_3-CO-CO-NH-C_6H_4-CH_3=C_{10}H_{11}NO_2$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen, bei 70 bis 71° schmelzenden, in kaltem Wasser und Ligroin schwer, in heifsem Wasser und Ligroin, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslichen Nadeln. Aus seiner Lösung in Natronlauge fällt es auf Zusatz von Säuren nicht selbst wieder aus, sondern es wird ein *Bimeres*, $C_{20}H_{22}N_2O_4$, desselben gefällt, welches farblose, bei 177° schmelzende, in Wasser, Aether, Benzol,

---

[1]) Ber. 26. 1461; JB. f. 1893, S. 1110.

Ligroin und kaltem Chloroform schwer, in kaltem Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff etwas leichter und in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig leicht lösliche Blättchen darstellt. *α-Chlorpropionsäure-o-toluid*, $CH_3-CHCl-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, durch Lösen von Milchsäure-o-toluid (60 g) mit Phosphorpentachlorid (140 g) in Benzol (100 g) und Destillation der Lösung im Vacuum gewonnen, bildet weifse, bei 111° schmelzende, in Natronlauge, Ammoniak, concentrirter und verdünnter Salzsäure unlösliche, in kaltem Wasser und Ligroin schwer, in heifsem Wasser und Ligroin, sowie auch in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht lösliche Nadeln. Der beim Behandeln von Milchsäure-o-toluid (5 g) in Benzollösung (50 ccm) mit Phosphorpentachlorid (11,7 g) und ebenso auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (5,9 g) auf Milchsäure-o-toluid (5 g) in Phosphoroxychloridlösung (44 g) entstehende *Phosphorsäuretrimilchsäure-o-toluidester*, $O{=}P{\equiv}[O-CH(CH_3)-CO-NH-C_6H_4-CH_3]_3$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, sechseckigen, bei 177° schmelzenden, in Wasser, Benzol, Ligroin und kaltem Chloroform sehr schwer, in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslichen, in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslichen Blättchen. Das sowohl aus Lactid als auch aus Milchsäure dargestellte *Milchsäure-p-toluid* zeigt einen etwas höheren Schmelzp. — 107° —, als ihn Leipen (l. c.) angiebt (102 bis 103°). Durch Behandeln in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) wird es in das *Brenztraubensäure-p-toluid*, $CH_3-CO-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, übergeführt, welches schöne, farblose, stark glänzende, blättrige Krystalle von rhombischem oder quadratischem Habitus darstellt, bei 102° schmilzt und sich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Benzol, Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löst. Durch Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure wird es polymerisirt, und das so entstehende *bimere Brenztraubensäure-p-toluid* krystallisirt in feinen, mikroskopischen, bei 207° schmelzenden Prismen und ist im Allgemeinen schwerer löslich als das Ausgangsproduct, namentlich in Benzol, Aether und Chloroform. Der beim Behandeln von Milchsäure-p-toluid mit Phosphorpentachlorid sowohl in Benzollösung als auch in Phosphoroxychloridlösung entstehende *Phosphorsäuretrimilchsäure-p-toluidester*, $O{=}P{\equiv}[O-CH(CH_3)-CO-NH-C_6H_4-CH_3]_3$, stellt farblose, krystallinische, bei 156° schmelzende, in Wasser, Natriumcarbonat, Natriumhydrat, Ammoniak, Mineralsäuren und Schwefelkohlenstoff schwer, in Benzol, Alkohol,

Eisessig, Chloroform und Aceton leicht lösliche Körner dar. Das beim stärkeren Erhitzen von Milchsäure-p-toluid mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) sowohl im trockenen Zustande, als auch in Benzollösung entstehende *α-Chlorpropionsäure-p-toluid*, $CH_3-CHCl-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, bildet, aus Ligroin krystallisirt, farblose, bei 124° schmelzende, in Natriumcarbonat und Natriumhydrat in der Kälte unlösliche, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht, in Ligroin und Wasser in der Hitze ziemlich leicht lösliche Blättchen. Das neben diesem noch entstehende *α-Dichlorpropionsäure-p-toluid*, $CH_3-CCl_2-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, erscheint in farblosen, bei 84 bis 86° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslichen Blättchen. Das beim Erhitzen von Methylanilid mit Lactid, Milchsäure oder Milchsäure-Aethyläther sich bildende *Milchsäuremethylanilid*, $CH_3-CHOH-CO-N(CH_3)C_6H_5$, krystallisirt in monoklinen, bei 95 bis 96° schmelzenden, in kaltem Wasser, Ligroin, Alkohol, Chloroform, Mineralsäuren und Alkalien schwer, in kaltem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol, heifsem Wasser und Ligroin, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslichen Tafeln, giebt aber beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid keine Brenztraubensäurederivate. Das durch Erhitzen molekularer Mengen von Glycerinsäure und p-Toluidin gewonnene *Glycerinsäure-p-toluid*, $CH_2OH-CHOH-CO-NH-C_6H_4CH_3$, stellt farblose, bei 120 bis 122° schmelzende, in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, sowie in heifsem Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht lösliche Blättchen dar. In wässeriger Natronlauge löst es sich sofort in der Kälte, was bei den Derivaten der nur eine Hydroxylgruppe enthaltenden Säureanilide nicht der Fall ist. Das *Milchsäure-α-naphtalid*, $CH_3-CH(OH)-CO-NH-C_{10}H_7$, aus dem Lactid oder Milchsäure durch Erhitzen mit α-Naphtylamin gewonnen, erscheint in feinen, langen, farblosen, bei 108° schmelzenden, in Ligroin, kaltem Schwefelkohlenstoff und Wasser schwer, in heifsem Schwefelkohlenstoff und Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton leicht löslichen Prismen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bleibt es unverändert, dagegen wird es (1 Mol.) durch Kochen mit Benzoylchlorid (2 Mol.) in *Benzoylmilchsäure-α-naphtalid*, $C_{20}H_{16}NO_3 . H_2O$, umgewandelt, welches farblose, glänzende, haarfeine, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende, bei 155° schmelzende, in kaltem Wasser, Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Ligroin unlösliche, in Schwefelkohlenstoff und Aether schwer, in heifsem Alkohol, Benzol

und Eisessig und ferner in kaltem Chloroform und Aceton leicht lösliche Nädelchen bildet. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Milchsäure-α-naphtalid wurde neben anderen Producten ein bei 102 bis 103° schmelzender Körper erhalten, welcher das *Brenztraubensäure-α-naphtalid*, $CH_3-CO-CO-NH-C_{10}H_7$, sein dürfte. Dasselbe wird durch Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure in das *Bimere* umgewandelt, welches bei 202 bis 203° schmilzt. Ferner wurde noch ein phosphorhaltiger, bei 166 bis 169° schmelzender Körper erhalten, der die Verbindung $O=P\equiv[O-CH(CH_3)-CO-NH-C_{10}H_7]_3$ sein dürfte. Das analog der α-Verbindung dargestellte *Milchsäure-β-naphtalid*, $CH_3-CH(OH)-CO-NH-C_{10}H_7$, krystallisirt in weifsen, bei 137,5° schmelzenden, in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer, in diesen Solventien in der Hitze, sowie in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Aceton leicht löslichen Nadeln, wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert, aber beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in das *Benzoylmilchsäure-β-naphtalid*, $C_{20}H_{17}NO_3$, übergeführt, welches aus absolutem Alkohol krystallisirt, weifse, bei 177° schmelzende, in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Mineralsäuren und Basen schwer, in heifsem Benzol, kaltem Chloroform, Aceton und heifsem Eisessig leicht lösliche Nadeln bildet. *Wt.*

E. Schütz. Ueber das Vorkommen von Fleischmilchsäure in pathologischen Harnen [1]). — Das Auftreten von *Milchsäure* im menschlichen Harn ist mit Sicherheit erst in einigen Fällen von Epilepsie [2]), im Stadium der Agonie vor dem Eintritt des Todes [3]), sowie bei Phosphorvergiftung und Leberatrophie [4]) nachgewiesen worden. In vielen anderen Fällen ist der angebliche Nachweis nur auf die krystallinische Beschaffenheit des erhaltenen Zinksalzes gestützt worden. Der Verfasser hat daher den Harn von 30 an verschiedenen Krankheiten [5]) leidenden Patienten nach einer Methode untersucht, welche darauf basirt ist, dafs fleischmilchsaures Zink aus alkoholischer Lösung durch Aether sehr vollständig ausgefällt wird, und den Nachweis selbst geringer Mengen von Milchsäure erlaubt. In keinem Falle war Milchsäure nachzuweisen. Es wurden zwar Krystalle erhalten, die nach ihrer mikroskopischen Beschaffenheit für milchsaures Zink hätten gehalten werden können,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 483—487. — [2]) Araki, daselbst 15, 335. — [3]) Irisawa, daselbst 17, 340. — [4]) Schultzen u. Riefs. — [5]) Lebererkrankung, Herzfehler, Lungentuberculose, croupöse Pneumonie, Peritonitis, Magencarcinom, carcinomatöse Oesophagusstenose, Leukämie, Anämie, toxische Gastritis.

die Analyse ergab aber, dafs diese Krystalle, die beim Umkrystallisiren die Gestalt dünner, perlmutterglänzender Plättchen annehmen, etwas anderes waren, wahrscheinlich oxyphenylessigsaures Zink (vielleicht vermischt mit oxyphenylpropionsaurem oder hippursaurem Zink). Die Analyse ist daher in jedem Fall unerläfslich. S.

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber Derivate der beiden α-Oxybuttersäuren [1]). — Die Verfasser fanden den Schmelzpunkt der schon von Naumann, Friedel und Machuca, sowie von Markownikoff [2]) aus α-Brombuttersäure gewonnenen *α-Oxynormalbuttersäure*, $CH_3$–$CH_2$–CH(OH)–COOH, welche sie auf verschiedene Weise durch Erhitzen von α-Bromnormalbuttersäureester (500 g) mit Aetzkali (300 g) und Wasser (300 g), oder auch durch Verseifen von α-Brombuttersäureester mit Baryt, und in bester Ausbeute durch Erhitzen von Brombuttersäure (100 g) mit die 1 Mol. entsprechende Menge an Kaliumcarbonat enthaltendem Wasser (500 ccm) neben Crotonsäure erhielten, übereinstimmend mit den Angaben von Markownikoff zu 42°, ihren Siedepunkt bestimmten sie zu 225°. Bei der Destillation von α-brombuttersaurem Natrium, welches farblose, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltende Blättchen darstellt, im Vacuum erhielten sie neben Crotonsäure das *bimere innere Esteranhydrid der α-Oxynormalbuttersäure* [3]), $C_8H_{12}O_4$, welches zu feinen Warzen gruppirte, bei 21 bis 22° schmelzende Krystallnadeln darstellt und im flüssigen Zustande ein bei 257 bis 258° siedendes, ungemein süfs nach Honig schmeckendes Oel bildet. Aus diesem inneren Esteranhydride bezw. der α-Oxynormalbuttersäure erhält man beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Anilin, Toluidin und Naphtalin auf 180° die Anilide, Toluide und Naphtalide. Das so gewonnene *α-Oxynormalbuttersäureanilid*, $CH_3$–$CH_2$–CH(OH)–CO–NH–$C_6H_5$, krystallisirt in farblosen, bei 90° schmelzenden, in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer, ferner in Wasser in der Hitze und in wässeriger Salzsäure und Natronlauge löslichen Nadeln. Das *α-Oxynormalbuttersäure-o-toluid*, $CH_3$–$CH_2$–CH(OH)–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$, bildet farblose, bei 57° schmelzende, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroin ziemlich lösliche Blättchen. Das *α-Oxynormalbuttersäure-p-toluid*, $CH_3$–$CH_2$–CH(OH)–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$, stellt, aus Wasser krystallisirt, lange, schmale, farblose, bei 112 bis 113° schmelzende, in Alkohol, Aether, Aceton,

[1]) Ann. Chem. **279**, 100—118. — [2]) Daselbst **119**, 115; **120**, 279; **153**, 242. — [3]) Bischoff u. Walden, Ber. **26**, 264; JB. f. 1893, S. 722.

Chloroform sehr leicht, in Benzol schwerer, in kaltem Schwefelkohlenstoff schwer, in Ligroin und kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln dar. Durch Behandeln in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid wird es in *Propionylameisensäure-p-toluid*, $CH_3-CH_2-CO-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, übergeführt, welches aus Alkohol bei 130 bis 131° schmelzende Krystalle bildet, die nach Messungen von Dofs die monokline Combination $\infty P \infty . \infty P \infty . -P . P\infty$ bilden. Die Krystalle sind tafelförmig nach der *b*- und *c*-Axe. Gemessene Winkel: $\infty P \infty : P =$ ca. 118,5°; $\infty P \infty : P\infty =$ ca. 99°. Aus Aether krystallisirt der Körper in Nadeln. Beim Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure wird der Körper in das *bimere Product* $C_{11}H_{13}NO_2$ übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in dünnen, tafelförmigen, bei 192° schmelzenden Krystallen des rhombischen Systems erhalten wird. Die Krystalle stellen die Combination von $\infty \bar{P} \infty$ (stark vorherrschend); $\infty \breve{P} \infty$; $\breve{P} \infty$ zuweilen auch mit $OP$ dar. Die Axenebene ist parallel $\infty \breve{P} \infty$. Das *α-Oxynormalbuttersäure-α-naphtalid*, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CO-NH-C_{10}H_7$, bildet farblose, feine, glänzende, bei 96° schmelzende, in Wasser und Ligroin schwer, in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösliche Nadeln. Das *α-Oxynormalbuttersäure-β-naphtalid*, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CO-NH-C_{10}H_7$, krystallisirt in farblosen, rechteckigen, bei 126° schmelzenden, in Wasser, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslichen Tafeln. Als Nebenproduct bei seiner Darstellung entsteht das von C. A. Bischoff und A. Hausdörfer [1]) schon beschriebene, bei 173,5° schmelzende ββ-Dinaphtylamin, $C_{20}H_{15}N$. Die *α-Oxyisobuttersäure*, $(CH_3)_2-COH-COOH$, wird durch Destillation von α-Bromisobuttersäure gewonnen, wobei aber als Nebenproduct eine ziemlich beträchtliche Menge von *Methacrylsäure* entsteht. Zur Gewinnung ihres noch unbekannten Esteranhydrids wurde einmal α-bromisobuttersaures Natrium der Destillation im Vacuum unterworfen und ferner α-Oxybuttersäure mit Phosphorpentoxyd destillirt, auf beiden Wegen aber das gesuchte Esteranhydrid nicht erhalten. Das *α-bromisobuttersaure Natrium*, $C_4H_6BrO_2Na . ^1/_2 H_2O$, krystallisirt in farblosen, mikroskopischen, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, kaltem Aceton, Ligroin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Stäbchen und giebt bei der Destillation im Vacuum drei Producte,

---

[1]) Ber. 25, 2310; JB. f. 1892, S. 1884 ff.

nämlich farblose Prismen darstellende, bei 16° schmelzende und bei 160° siedende Methacrylsäure, eine porcellanartige Masse darstellende Polymethacrylsäure und bei 79° schmelzende, bei 212° siedende α-Oxyisobuttersäure. Als Producte der Destillation von α-Oxyisobuttersäure mit Phosphorpentoxyd wurden Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton und Essigsäure nachgewiesen und daneben noch ein zwischen 150 und 155° siedendes, intensiv nach Campher riechendes Oel und ein unter 20 bis 30 mm Druck zwischen 150 und 160° siedendes, gelbes, zähes, schlecht riechendes Oel erhalten, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Das durch Erhitzen von α-Oxyisobuttersäure mit Anilin gewonnene *α-Oxyisobuttersäureanilid*, $(CH_3)_2$–COH–CO–NH–$C_6H_5$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, dünnen, rhombischen, bei 136° schmelzenden, in Benzol, Wasser und verdünnten Säuren nur in der Hitze, in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig schon in der Kälte, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin auch in der Hitze schwer löslichen Tafeln. Dasselbe giebt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform eine chlorhaltige, in kleinen Nadeln krystallisirende, bei 113° schmelzende Verbindung, welche wahrscheinlich das *salzsaure Salz des Anilids*, $(CH_3)_2$–COH–CO–NH $C_6H_5$.HCl, darstellt, da dasselbe beim Kochen mit Wasser wieder das ursprüngliche Anilid liefert. Aus der Chloroformlösung erhält man dann noch das *α-Chlorisobuttersäureanilid*, $(CH_3)_2$–CCl–CO –NH–$C_6H_5$, welches farblose, grofse, bei 67 bis 68° schmelzende, in kaltem Wasser, wässerigen Säuren und Basen schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht lösliche Nadeln bildet. Beim Behandeln von α-Oxyisobuttersäureanilid in einer Lösung von phosphoroxychloridhaltigem Chloroform mit Phosphorpentachlorid entsteht ebenfalls ein chlorhaltiger, bei 113° schmelzender Körper, welcher beim Kochen mit Wasser und Alkohol in eine chlorfreie, bei 158 bis 159° schmelzende, phosphorhaltige Verbindung übergeht, welche den *Phosphorsäuretri(oxyisobuttersäureanilid)ester*, O=P≡[O–C$(CH_3)_2$ –CO–NH–$C_6H_5]_3$, darstellt und in schönen, dicken, sechsseitigen, in Wasser, Säuren und Basen, kaltem Benzol, kaltem und heifsem Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und heifsem Aether leicht löslichen Tafeln krystallisirt. Das dem Anilide analog dargestellte *α-Oxyisobuttersäure-o-toluid*, $(CH_3)_2$–COH–CO–NH–$C_6H_4$–$CH_3$, bildet grofse, langgestreckte, farblose, durchsichtige, bei 88° schmelzende, in Aether, Alkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht

lösliche Prismen und giebt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform zwei Verbindungen, einmal den *Phosphorsäuretri-(oxyisobuttersäure-o-toluid)ester*, $O{=}P{\equiv}[O-C(CH_3)_2-CO-NH-C_6H_4-CH_3]_3$, welcher farblose, bei 194 bis 196° schmelzende, mikroskopische, nur in heifsem Eisessig leicht, in viel heifsem Chloroform und Alkohol lösliche, in allen übrigen Solventien schwer, bezw. nicht lösliche Nadeln darstellt, und ferner das *α-Chlorisobuttersäure-o-toluid*, $(CH_3)_2-CCl-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, welches bei 56 bis 59° schmelzende, in den meisten Solventien, aufser in kaltem Wasser, leicht lösliche Nadeln bildet. Das schon von Tigerstedt[1]) dargestellte, bei 132 bis 133° schmelzende *α-Oxyisobuttersäure-p-toluid*, $(CH_3)_2-COH-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, giebt ebenfalls beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid zwei Verbindungen, erstlich den mikroskopische, farblose, bei 160 bis 162° schmelzende Nadeln bildenden *Phosphorsäuretri-(oxyisobuttersäure-p-toluid)ester* und daneben das bei 70° schmelzende *α-Chlorisobuttersäure-p-toluid*, $(CH_3)_2-CCl-CO-NH-C_6H_4-CH_3$. Das *α-Oxyisobuttersäure-α-naphtalid*, $(CH_3)_2-COH-CO-NH-C_{10}H_7$, krystallisirt in farblosen, rechteckigen, bei 159 bis 161° schmelzenden, in der Kälte in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform schwer, in der Hitze in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslichen Tafeln. Das von Tigerstedt (l. c.) schon gewonnene *α-Oxyisobuttersäure-β-naphtalid* schmilzt bei 157 bis 159°. Bei seiner Darstellung aus α-Oxyisobuttersäure und β-Naphtylamin bildet sich nicht, wie bei der α-Oxynormalbuttersäure, noch ββ-Dinaphtylamin als Nebenproduct. *Wt.*

J. Zellner. Ueber einige Derivate der δ-Oxycapronsäure[2]). — Die Untersuchung bezweckte die Ueberführung der *δ-Oxycapronsäure* in *δ-Amidocapronsäure*. Zu diesem Behufe wurde zunächst *δ-Chlorcapronsäureäthylester*, $CH_3CHCl-(CH_2)_3COOC_2H_5$[3]), dargestellt, indem das δ-Lacton der normalen Capronsäure[4]) in

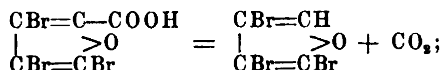
[1]) Ber. 25, 2929; JB. f. 1892, S. 1893 ff. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 29—36. — [3]) Im Original wird dieser Verbindung irrthümlich die Formel $CH_3(CH_2)_3-CHCl-COOC_2H_5$ zuertheilt. — [4]) Wolff, JB. f. 1882, S. 871. Die Darstellung des Lactons geschah folgendermafsen: γ-Acetobuttersäure wurde in der berechneten Menge heifser Sodalösung gelöst, darauf das fünf- bis sechsfache der berechneten Menge Natriumamalgam (4 proc.) unter beständigem Einleiten von Kohlensäure und Ersatz des verdampften Wassers allmählich eingetragen, dann im Kohlensäurestrom verdampft bis zur beginnenden Krystallausscheidung, hierauf durch viel absoluten Alkohol das kohlensaure Natron gefällt und die Fällung mit absolutem Alkohol erschöpfend ausgezogen. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden verdampft, der Rück-

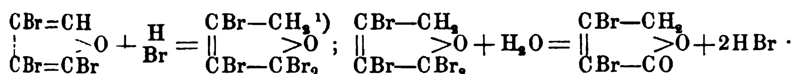
10 Thln. Phosphoroxychlorid gelöst und 2 Thle. (= 1 Mol.) Phosphorpentachlorid eingetragen und allmählich erwärmt wurde. Die Reaction beginnt bei 50° und ist nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade vollendet. Man destillirt nun das Phosphoroxychlorid im Vacuum ab und trägt den Rückstand, das rohe Chlorid der δ-Chlorcapronsäure, in 3 Thle. absoluten Alkohol ein. Darauf kocht man einige Stunden am Rückflufskühler und fractionirt unter Minderdruck. Der δ-Chlorcapronsäureester bildet eine obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 217 bis 221° und der Dichte 1,04, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Ueberführung des Esters in *δ-Amidocapronsäure* wurde zuerst nach der Methode von Gabriel durch Erhitzen mit Phtalimidkalium versucht, die Reaction verlief jedoch anders als erwartet: es schied sich Phtalimid und Chlorkalium ab, in Folge einer Spaltung des Chlorcapronsäureesters in Salzsäure und den Ester einer ungesättigten Säure: $C_6H_4(CO)_2NK + C_5H_{10}Cl(COOC_2H_5) = C_6H_4(CO)_2NH + KCl + C_5H_9(COOC_2H_5)$. Letztere hinterblieb nach dem Verseifen des Esters durch Kalilauge, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern als ein dicker Syrup, der, mit Schwefelkohlenstoff emulgirt, Brom addirte. Die Ueberführung in die Amidosäure gelang aber durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen des gechlorten Esters mit einem kleinen Ueberschufs von bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170°. Der flüssige Röhreninhalt wird vom ausgeschiedenen Salmiak getrennt, verdunstet, in Aether gelöst und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Die Amidosäure wird von der Salzsäure aufgenommen. Man dampft ein, löst nochmals in Alkohol, um den Rest des Salmiaks zu entfernen, dampft wieder ab und extrahirt nochmals mit Aether. Zur Gewinnung der freien δ-Amidocapronsäure wird das salzsaure Salz mit Silberoxyd behandelt, das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt, nochmals mit Bleicarbonat gekocht und abermals mit $H_2S$ gefällt. Die Säure wurde so als unkrystallisirbarer Syrup gewonnen, der sich beim Destilliren zersetzt. Durch Erhitzen der Säure mit Zinkstaub wurde eine flüchtige Base erhalten, die mit Ladenburg's *α-Pipecolin* übereinstimmte. S.

Henry B. Hill und Robert W. Cornelison. Ueber substituirte Crotonolactone und Mucobromsäure [1]. — Die Verfasser beschreiben eine Reihe von neu dargestellten Körpern, welche den

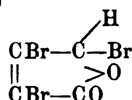
stand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterläfst beim Verdunsten das Lacton, das durch fractionirte Destillation unter Minderdruck gereinigt wird. Es siedet unter 50 mm Druck bei 127 bis 130°. — [1] Amer. Chem. J. 16, 188—213, 277—307.

Uebergang von Derivaten des Furfurans zu Derivaten der Crotonsäure und Mucobromsäure verdeutlichen. *α-β-Dibromcrotonolacton*, $C_4H_2Br_2O_2$. 1. Aus Tribrombrenzschleimsäure durch Behandeln mit Bromwasserstoff.

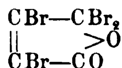




2. Aus Mucobromsäure durch Reduction mit Jod und Phosphor. 3. Aus *Mucobromylbromid*,



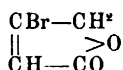
Schmelzp. 56 bis 57°, das durch eine salzsaure Lösung von Stannochlorid glatt reducirt wird. Das α-β-Dibromcrotonolacton schmilzt bei 90 bis 91°, Siedep. (18 mm) 145°. Sehr beständig gegen Säuren, wenig gegen Alkali. Mit Wasserdampf flüchtig. Der Körper ist identisch mit dem von Toennies erhaltenen „Dibromfumarsäurealdehyd". Mit Salpetersäure gekocht, liefert es *Mucobromsäure* (Schmelzp. 119 bis 120°), bei längerer Einwirkung Dibrommaleïnsäure, deren Anhydrid bei 114 bis 115° schmilzt. Mit Brom in Bromwasserstoff wird Mucobromsäure, mit Silberoxyd Dibrommaleïnsäure gebildet. Durch Bromiren wird Mucobromylbromid, für das eine Blaufärbung mit alkoholischem Kali sehr charakteristisch ist, erhalten, durch intensiveres Bromiren das *unsymm. Dibrommaleylbromid*,



Schmelzp. 58 bis 59°, das durch Stannochlorid zum Lacton reducirt, durch Wasser zur Dibrommaleïnsäure verseift wird. Aus Anilin und α-β-Dibromcrotonolacton gewinnt man *α-Phenylamido-β-bromcrotonolacton*, das je nach längerem oder schnellem Erhitzen bei 165° oder bei 186 bis 187° schmilzt. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird das *α-Jod-β-bromcrotonolacton*, Schmelzp. 118 bis 119°, erhalten, das durch Zinkstaub und Eisessig zu *β-Bromcrotonolacton* reducirt wird, Schmelzp. 57 bis 58°.

---

[1]) Vgl. v. Bayer u. Rupe. Ann. Chem. **256**, 25; JB. f. 1890, S. 1716 ff.

*β-Bromcrotonolacton*, 

1. Aus *β-δ*-Dibrombrenzschleimsäure. 2. Aus *α-β*-Dibromcrotonolacton durch Zinkstaub und Eisessig, Schmelzp. 58°, Siedep. (18 mm) 140°. Oxydationsmittel geben keine Derivate. Das *α-Bromcrotonolacton* wird 1. aus Brommaleylbromid (Schmelzp. 54 bis 55°) durch Reduction mit Stannochlorid; 2. aus *β*-Brombrenzschleimsäure; 3. als Nebenproduct bei der Verseifung von Tetrabrombrenzschleimsäure erhalten, Schmelzp. 77°. Dieser Körper wird zu Dibromcrotonolacton bezw. Mucobromylbromid bromirt. Gegen Salpetersäure ist er aufserordentlich beständig. *Crotonolacton* wird durch Reduction von *α-β*-Dibromcrotonolacton mit Zink und Schwefelsäure gewonnen und durch das Baryumoxycrotonat identificirt. Die entsprechenden Chlorderivate: *α-β-Dichlorcrotonolacton* [Schmelzp. 50 bis 51°; Siedep. (18 mm) 114 bis 115°], die *Mucochlorsäure* (Schmelzp. 124 bis 125°), das *α-Phenylamido-β-chlorcrotonolacton* (Schmelzp. 183°), das *α-Jodo-β-chlorcrotonolacton* (Schmelzp. 108 bis 109°), das *β-Chlorcrotonolacton* [Schmelzp. 25 bis 26°; Siedep. (18 mm) 124 bis 125°] und das *α-Chlorcrotonolacton* (Schmelzp. 52 bis 53°) werden in analoger Weise wie die Bromderivate dargestellt. *α-Phenoxy-β-bromcrotonolacton*, $C_4H_2(OC_6H_5)BrO_2$. 1. Aus Mucobromsäure und Kaliumphenylat; 2. aus *Mucophenoxybromylbromid*, $C_4H(OC_6H_5)Br_2O_2$ (Schmelzp. 95 bis 96°), durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. Daraus durch Verseifen die *α-Phenoxy-β-bromoxycrotonsäure*, $C_4H_4(OC_6H_5)BrO_2$, Schmelzp. etwa 98° unter Lactonbildung. Entsprechende Chlorderivate, *α-Phenoxy-β-chlorcrotonolacton* (Schmelzp. 67 bis 68°), *Mucophenoxychlorylbromid* (Schmelzp. 89 bis 90°), die *analoge Oxycrotonsäure* (Schmelzp. 76°) werden ebenfalls beschrieben. Um das Problem zu untersuchen, ob die Mucobromsäure als Aldehyd oder, wie hier, als Lacton anzusehen sei, wurden Versuche angestellt, Oxime zu erhalten. *Mucobromoxim*, $C_4H_3Br_2NO_3$, unsicherer Schmelzpunkt bei 90°. *Mucobromoximanhydrid*, aus methylalkoholischer Lösung gewonnen, geht beim Schmelzen in *Dibrommaleïnimid*, Schmelzp. 218°, über. Auch der *Mucobromsäuremethylester* lieferte ein *Oxim*, dagegen nicht das *Mucobromamid*. Das *Mucochloroxim* giebt kein Anhydrid; der *Methylester*, sowie das *Mucochloramid*, verhält sich den Bromderivaten entsprechend. Das *Mucophenoxybromsäureoxim* schmilzt bei 120 bis 135°, je nach der Art des Erhitzens; das *Mucophenoxychlorsäureoxim* bei 112 bis 125°. Obwohl die Existenz dieser Oxime für

den Aldehydcharakter der Mucohalogensäure spricht, so scheint doch nach der Ansicht der Verfasser besonders wegen der erwähnten leichten Reducirbarkeit einiger Derivate mit Stannochlorid die Lactonformel vorzuziehen zu sein. *Btz.*

G. Johanny. Ueber die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen[1]). — Der Verfasser hat das früher[2]) beschriebene *α-Oxy-β-propyliden-n-butyramid* in gröfserer Menge dargestellt und weitere Derivate desselben untersucht. Dasselbe krystallisirt nach A. Stengel triklin (?) in dünnen Plättchen mit rhombischem Querschnitt von 124° und stark corrodirten Seitenflächen ($\infty P, P$) und ist zweiaxig. Durch Kochen des Amids mit Barythydrat wird unter Ammoniakentwickelung das *Baryumsalz* der Säure $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$ gebildet, welches aus Wasser in leistenförmig ausgebildeten Plättchen des rhombischen Systems krystallisirt. $a:b:c = 1{,}0296:0{,}9369:1$. Beobachtete Flächen: $0P$ (vorherrschend), $^1/_4\breve{P}\infty$, $\infty P$, $\breve{P}2$, $2\breve{P}2$, $4\breve{P}2$. Winkel $\infty P:\infty P' = 84^\circ 35'$, $0P:2\breve{P}2 = 114^\circ 17'$. Die Plättchen zeigen gerade Auslöschung. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure und Ausschütteln des Filtrats mit Aether wird die *α-Oxy-β-propyliden-n-buttersäure*, $C_7H_{12}O_3$, als eine dickliche Flüssigkeit gewonnen, die im Exsiccator zu dicht an einander gelagerten weifsen Blättchen erstarrt. Sie schmilzt bei 43° und zerfliefst an der Luft durch Wasseranziehung. In Wasser, Alkohol u. s. w. ist sie leicht löslich. Das *Zinksalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Zn + 2H_2O$, bildet kleine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, in heifsem Wasser leicht löslich. Das *Dibromid* der Säure, $C_7H_{12}Br_2O_3$, liefs sich in Eisessiglösung nicht rein darstellen, aber in Chloroform. Das Brom wird nur langsam aufgenommen. Nach Entfernung des überschüssigen Broms und des Chloroforms durch einen trockenen Luftstrom erstarrt das Product krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol wird es in triklinen, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 124 bis 125° gewonnen. $a:b:c = 1{,}2923:1{,}7737:1$. $\measuredangle\, bac = 77^\circ 50'$, $\measuredangle\, abc = 86^\circ 46'$, $\measuredangle\, acb = 88^\circ 55'$. Combinationen von $\infty P$ und $\bar{P}\infty$. Winkel $\infty P:\infty' P = 108^\circ 11'$, $\infty P:'\bar{P}'\infty = 127^\circ 13'$, $\infty' P:'\bar{P}'\infty = 114^\circ 35'$. Da die α-Oxy-β-propyliden-*n*-buttersäure eine β-γ-ungesättigte Säure ist, so war nach Fittig's Untersuchungen zu erwarten, dafs sie beim Kochen mit Wasser oder Stehen mit Sodalösung unter Austritt von Bromwasserstoff zunächst ein Brom-

[1]) Monatsh. Chem. 15, 415—427. — [2]) JB. f. 1890, S. 1288.

lacton und dann ein Oxylacton neben γ-Ketonsäure geben würde. Das Bromlacton wurde durch Uebergiefsen des Dibromids mit Sodalösung und Ausziehen der zuerst klaren, später trübe gewordenen Lösung mit Aether erhalten, die weitere Spaltung war jedoch wegen Rückbildung von Methyläthylacroleïn nicht durchführbar. Das *Bromlacton*, $C_7H_{11}BrO_3$, schied sich aus dem concentrirten ätherischen Auszug in tafelförmigen Krystallen aus, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Chloroform oder Aether gereinigt wurden. Schmelzp. 82 bis 83°. Ausbeute nur 27 Proc. der berechneten. Die Krystalle sind monoklin. $a:b:c = 0{,}7938:0{,}6788:1$. $\measuredangle abc = 75^{\circ}10'$. Flächen vorherrschend $0P$ und $\infty P$, ferner $+P$, $-P$, $P\infty$, $^2/_3 P\infty$. Winkel $0P:+P = 125^{\circ}13'$, $+P:\infty P = 154^{\circ}33'$, $+P:+'P = 103^{\circ}14'$. Die mit Aether erschöpfte alkalische Lösung schied beim Eindampfen etwas Harz ab, die davon abfiltrirte Lösung enthielt etwas Ameisensäure. — *Reduction der Säuren.* Natriumamalgam, Zink in Gegenwart von Salzsäure, Essigsäure oder Ammoniak waren ohne Einwirkung, Jodwasserstoffsäure dagegen bewirkte beim Erhitzen in geschlossenem Rohr auf 150 bis 160° Abspaltung von *Ameisensäure* und Bildung von *Hexyljodid* vom Siedep. 80 bis 83° (32 mm): $C_7H_{12}O_3 + 5HJ = C_6H_{13}J + HCOOH + H_2O + 4J$, nebst Spuren eines nach Petroleum riechenden Kohlenwasserstoffs. In reichlicherer Menge entstand letzterer bei gesteigerter Temperatur (180 bis 190°) nach der Gleichung $C_7H_{12}O_3 + 6HJ = C_6H_{14} + HCOOH + H_2O + 6J$. Das so entstandene Hexan siedet bei 62 bis 63° und ist identisch mit dem von Wurtz [1]) aus Aethyljodid und Isobutyljodid durch Natrium dargestellten, bei 62° siedenden Hexan von der Constitution $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2-CH_3$ *(4-Methylpentan)*, die sich auch aus der obigen Bildungsweise ergiebt. *S.*

A. G. Goldsobel. Zur Constitution der Ricinölsäure und Ricinstearolsäure [2]). — Krafft hat für die *Ricinölsäure* die Formel $CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH:CH(CH_2)_8.COOH$ aufgestellt; nach den Untersuchungen über die Constitution der Ricinstearolsäure, die Verfasser angestellt hat, besitzt sie jedoch die Zusammensetzung $CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_2.CH:CH(CH_2)_7.COOH$. Er hat zunächst aus Ricinölsäure nach dem von Ulrich angegebenen Verfahren *Ricinstearolsäure dargestellt*, mit der Abänderung, dafs er die Ricinölsäure in wässeriger Suspension, nicht durch directes Zusammenreiben, bromirte. Durch Behandlung mit Schwefelsäure

[1]) JB. f. 1855, S. 574. — [2]) Ber. 27, 3121—3129.

stellte er daraus die *Ketooxystearinsäure* dar, die er oximirte. Das Oxim wurde nach Beckmann umgelagert und dann durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in $\gamma$-Dekalacton, $\alpha$-Hexyltrimethylenimin, $n$-Heptandicarbonsäure und $\gamma$-Aminooctansäure gespalten. Aus den Spaltungsproducten zieht Verfasser den Schlufs, dafs der *Ketooxystearinsäure* die *Formel* $CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_7.COOH$ zukommt und construirt daraus unter Berücksichtigung der bekannten Spaltung der Ricinölsäure für die *Ricinstearolsäure* die *Formel* $CH_3.(CH_2)_5.CHOH.CH_2.C \vdots C.(CH_2)_7.COOH$. Für die Ricinölsäure ergiebt sich dann die von ihm aufgestellte Formel. Aus dem experimentellen Theil der Arbeit sei Folgendes erwähnt. Die aus Ricinölsäure dargestellte Ricinstearolsäure lieferte durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure die Ketooxystearinsäure (Schmelzp. 84 bis 85°), von der das *Baryumsalz*, das *Silbersalz*, der *Aethylester* (Schmelzp. 54,5°), das *Acetylproduct* (gelbliches, bei starker Abkühlung erstarrendes Oel), das *Phenylhydrazid* dargestellt wurden. Die Ueberführung der Säure in die *Ketoximoxystearinsäure* gelang durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von molekularen Mengen der Säure und Hydroxylaminhydrochlorid, die beide in verdünnter Sodalösung gelöst waren. Das Reactionsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Ketoximoxystearinsäure ist ein in der Kälte nicht fest werdendes Oel, das, für sich erhitzt, nach starkem Aufschäumen sich bräunt und Dämpfe ausstöfst, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth färben. Mit Natronkalk erhitzt, liefert es ein farbloses, süfslich aminartig riechendes Destillat, dessen Dampf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färbt. Verfasser zieht aus diesem Verhalten den Schlufs, dafs das alkoholische Hydroxyl und die NOH-Gruppe sich in $\alpha$-$\delta$-Stellung befinden und erblickt darin einen Beweis der von ihm aufgestellten Formel für die Ketoximoxystearinsäure. Der Schlufs findet Bestätigung dadurch, dafs auch die Ketooxystearinsäure nach kurzem Kochen mit alkoholischem Ammoniak und Versetzen mit Salzsäure die Fichtenspan-Reaction giebt. Die Umlagerung der Ketoximstearinsäure gelingt nach den gebräuchlichen Methoden nicht; die besten Resultate wurden bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die absolut-ätherische gekühlte Lösung erhalten. Es gelang jedoch auch dabei nicht, die Umlagerung glatt durchzuführen, da eine theilweise Substituirung des alkoholischen Hydroxyls und auch Spaltung des Umlagerungsproductes stattfindet. Aus diesem Grunde wurde das Rohproduct durch rauchende

Salzsäure und Erhitzung auf 180 bis 200° im Rohr gespalten. Das Spaltungsproduct wurde zunächst mit Wasserdampf destillirt, dabei ging ein Oel über, das nach der Reinigung durch Destillation (Siedep. 281 bis 282°) sich als γ-Dekalacton auswies. Es wurde aus ihm γ-Oxydecylsäure dargestellt. Der Destillationsrückstand enthielt neben einem harzigen Product die saure Flüssigkeit, die abfiltrirt, mit Natronlauge versetzt und weiter destillirt wurde. Dabei ging α-Hexyltrimethylenimin über, von dem das Platindoppelsalz dargestellt wurde. Der zweite alkalische Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, mit Alkohol ausgezogen. Durch heifses Wasser wurde daraus n-Heptandicarbonsäure (Azelaïnsäure) isolirt; das Filtrat davon endlich wurde mit frischgefälltem Silberoxyd gekocht. Das so gewonnene Silbersalz der γ-Aminooctansäure konnte durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Die *γ-Aminooctansäure* schmolz bei 172°, gab mit Erdmetallsalzlösungen weifse Niederschläge, lieferte ein in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz und bildete ein Chlorid vom Schmelzp. 147°. *Smdt.*

P. Walden. Zur Constitution der Ricinölsäure und ihrer Derivate [1]). — Im Hinblick auf die von Krafft [2]) für die *Ricinölsäure* aufgestellte Constitutionsformel $CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH=CH-(CH_2)_8-COOH$ untersuchte Verfasser Ricinusöl und seine verschiedenen Spaltungsproducte auf ihre optische Activität. Er fand, dafs das rohe, filtrirte *Ricinusöl* je nach dem Bezugsort und Alter für eine Rohrlänge $\lambda = 100$ mm eine Rechtsdrehung von $\alpha_D \leq +3°$ zeigte. Das durch Destillation des Ricinusöls an der Luft sowohl als auch im Vacuum gewonnene, bei 152° (uncorr.) siedende *Oenanthol*, $CH_3-(CH_2)_5-CHO$, erwies sich als optisch inactiv. Auch die bei der weiteren Destillation des nach dem Abdestilliren des Oenanthols hinterbleibenden Rückstandes gewonnene, unter 23 mm Druck bei 174° siedende und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu blätterigen Krystallen erstarrende *Undecylensäure* erwies sich als optisch inactiv. Die aus obigem inactivem Ricinusöl durch Verseifen mit Alkali dargestellte *Ricinölsäure* zeigte im flüssigen Zustande bei 22° und im 100 mm-Rohr polarisirt eine Rechtsdrehung von $\alpha_D = +6,67°$. Der aus Ricinölsäure und Alkali gewonnene, bei 180° siedende sogenannte *Caprylalkohol* zeigte sich optisch inactiv. Die mit der Ricinölsäure isomere und aus dieser durch Umlagerung mit salpetriger Säure gewonnene, bei 53° schmelzende *Ricinelaïdinsäure* ist, ebenso

[1]) Ber. 27, 3471—3478. — [2]) Ber. 21, 1734; JB. f. 1888, S. 1920 ff.

wie die isomere Ricinölsäure, optisch activ und rechtsdrehend. Die mit der Ricinölsäure und der Ricinelaïdinsäure isomere, zuerst von Krafft (l. c.) beschriebene und aus der Ricinölsäure in der Hitze entstehende, bei 81 bis 82° schmelzende *Ricinsäure* erwies sich als optisch inactiv, und ebenso ist auch die aus der Ricinelaïdinsäure in der Hitze entstehende, bei 75° schmelzende *Oxysäure*, $C_{17}H_{32}(OH)COOH$, optisch inactiv. Ebenso sind auch die aus Ricinölsäure (bezw. ricinölsaurem Baryum) bei der Destillation im Vacuum entstehende, bei 44 bis 45° schmelzende Säure $C_{17}H_{31}COOH$ und die schon von Mangold[1]) beschriebene, aus der Ricinelaïdinsäure (bezw. ihrem Baryumsalze) in gleicher Weise entstehende, bei 53 bis 54° schmelzende Säure $C_{17}H_{31}COOH$ optisch inactiv. Während das durch Erhitzen von flüssiger Ricinölsäure mit Phenylhydrazin auf 130° entstehende, bei 62 bis 63° schmelzende *Ricinölsäurephenylhydrazid*, $C_{24}H_{40}N_2O_2$, und das schon von Mangold (l. c.) beschriebene, bei 110° schmelzende *Ricinelaïdinsäurephenylhydrazid* sich als optisch rechtsdrehend erwiesen, zeigte sich das bei 110 bis 110,5° schmelzende *Ricinsäurephenylhydrazid*, $C_{24}H_{40}N_2O_2$, optisch inactiv. Die bei 51° schmelzende, aus der Ricinölsäure gewonnene *Ricinstearolsäure*, $C_{17}H_{30}(OH)COOH$, erwies sich als optisch rechtsdrehend und die schon von Hazura und Grüſsner[2]), sowie von Dijeff[3]) aus Ricinölsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene *α-Isotrioxystearinsäure*, $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$, als optisch linksdrehend. Die eine bewegliche, nahezu farblose Flüssigkeit darstellende *Sulforicinsäure* endlich erwies sich als völlig optisch inactiv. Die Isomerieerscheinungen in der Gruppe des Ricinusöls stellen sich hiernach folgendermaſsen dar: Von den isomeren Oxysäuren $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ sind die Ricinölsäure und die Ricinelaïdinsäure optisch rechtsdrehend, die Ricinsäure und die aus der Ricinelaïdinsäure in der Hitze entstehende, bei 75° schmelzende Säure optisch inactiv. Die isomeren Fettsäuren $C_{17}H_{31}COOH$ sind beide, sowohl die aus der Ricinölsäure bei der Destillation im Vacuum entstehende, bei 44 bis 45° schmelzende Säure, als auch die aus der Ricinelaïdinsäure in gleicher Weise entstehende, bei 53 bis 54° schmelzende Säure optisch inactiv. Die isomeren Trioxysäuren, $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$, endlich, sowohl die beiden aus der Ricinölsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung entstehenden,

[1]) Monatsh. Chem. 15, 308; siehe das folg. Ref. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 477; JB. f. 1888, S. 1928 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 39, 341 ff.; JB. f. 1890, S. 1509.

bei 110 bis 111° bezw. 140 bis 142° schmelzenden Säuren, als auch die in gleicher Weise aus der Ricinelaïdinsäure entstehende, bei 114 bis 115° schmelzende Säure[1]) sind optisch activ. Indem Verfasser die kürzlich von Goldsobel[2]) für die Ricinölsäure aufgestellte Constitutionsformel, welche sich von der Krafft'schen Formel nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet, seinen weiteren Erörterungen zu Grunde legt, macht er darauf aufmerksam, dafs in der Ricinölsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und eine Doppelbindung auftritt. Ausgehend nun von van 't Hoff's Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom und der doppelten Bindung lassen sich für die von Goldsobel aufgestellte Constitution der Ricinölsäure eine bestimmte Anzahl von Isomeren vorhersagen: es müssen zwei rechtsdrehende, zwei linksdrehende und zwei inactive (Para-) Isomere für den obigen Typus vorkommen, entsprechend der durch die Doppelbindung hervorgerufenen cis-trans-Isomerie; dabei mufs das eine Isomere (mit dem niedrigeren Schmelzpunkte) durch gewisse Agentien sich in die höher schmelzende Modification überführen lassen. Dem entsprechend stellen sich die Uebergänge zwischen der Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure folgendermafsen dar: Die labile, rechtsdrehende, bei 16 bis 17° schmelzende Ricinölsäure (cis-Form) lagert sich in die stabile, rechtsdrehende, bei 51 bis 53° schmelzende Ricinelaïdinsäure (trans-Form) um. Sowohl der labilen, als auch der stabilen Rechts-Säure (mit ihren noch unbekannten Linksformen) mufs je eine inactive Para-Modification entsprechen; die bei 81 bis 82° schmelzende i-Ricinsäure dürfte die der labilen Modification correspondirende Säure sein. Was die Anzahl der Oxydationsproducte der cis-Ricinölsäure und trans-Ricinelaïdinsäure anlangt, so haben wir zwei von der Ricinölsäure und zwei von der Ricinelaïdinsäure derivirende active Trioxysäuren zu erwarten, welche auch alle vier thatsächlich bekannt sind. Wird die d-Ricinölsäure sowie die d-Ricinelaïdinsäure durch Wasserabspaltung ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms beraubt und um eine Doppelbindung bereichert, so resultirt Inactivität, und aus jeder dieser Säuren $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ müssen je zwei inactive stereoisomere Säuren $C_{17}H_{31}COOH$ entstehen, entsprechend den in den letzteren vorhandenen zwei Doppelbindungen und der Nothwendigkeit der cis-trans-Stellung; die oben beschriebenen zwei Säuren dieser Constitution repräsentiren daher nur die Hälfte

[1]) Hazurra und Grüfsner, Monatsh. Chem. 10, 199; JB. f. 1889, S. 1510. — [2]) Ber. 27, 3121; siehe das vorangehende Ref.

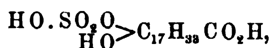
der theoretisch möglichen Fälle. Wird die in der cis-d-Ricinölsäure bezw. trans-d-Ricinelaïdinsäure vorhandene Doppelbindung in eine dreifache übergeführt, unter Erhaltung des activen, asymmetrischen Kohlenstoffs, so hört der Grund für eine Isomere der aus beiden Säuren entstehenden Producte auf, wir müssen also aus beiden nur eine active Ricinstearolsäure erhalten. Dieser Säure entspricht selbstverständlich aber noch eine optisch entgegengesetzte Form, die aus den noch unbekannten Links-Antipoden der Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure entstehen wird, sowie eine racemische, inactive Modification, die aus der i-Ricinsäure zu erhalten sein dürfte. *Wt.*

C. Mangold. Einige Beiträge zur Kenntnifs der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure [1]). — Die Verseifung des *Ricinusöls* gelingt vollständig glatt auch bei Anwendung von wässeriger Lauge und eines nur geringen Ueberschusses. Die Jodzahl für das Calciumsalz, $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$, wurde zu 79,8 gefunden (ber. 80,1). Wird Ricinusölsäure unter 50 mm destillirt, so geht der gröfste Theil wenige Grade über 250° über. Das ölige, erst in einer Mischung von Schnee und Salz erstarrende Destillat ergab die Säurezahl 199,3, woraus das Molekulargewicht 281,5 folgt $(C_{18}H_{32}O_2 = 280)$. Das *Baryumsalz* dieser Säure ist in Alkohol fast unlöslich. *Ricinelaïdinsäure* wird am leichtesten erhalten durch Erwärmen von Ricinusölsäure (aus 500 g Oel) mit 200 ccm verdünnter Salpetersäure (1:1) auf 50 bis 60° und allmählichen Zusatz einer Lösung von 15 g Kaliumnitrit in 200 g Wasser. Man erwärmt noch 20 Minuten unter Umschütteln auf dem Wasserbade und kühlt dann rasch durch Eis ab. Die abgeschiedene Säure wird mit heifsem Wasser gewaschen und aus siedendem Petroläther umkrystallisirt, wodurch sie rein weifs und frei von Stearinsäure erhalten wird. Säurezahl gefunden 188,4 (berechnet 188,3), Schmelzp. 51°. Wird Ricinelaïdinsäure bei 15 bis 30 mm destillirt, so geht der gröfste Theil bei 240 bis 250° über. Das Destillat erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur. Befreit man es auf Thon von öligen Beimengungen und krystallisirt dann aus Weingeist, so werden glänzende, tafelförmige Krystalle einer *neuen Säure*, $C_{18}H_{32}O_2$, erhalten. Sie schmilzt bei 53 bis 54°, ist in Aether und heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser löslich; das *Ammonsalz* schwer, es scheidet sich aus heifser Lösung in glänzenden Blättchen aus. Das *Baryumsalz* ist in Wasser vollständig, in Alkohol fast unlös-

[1]) Monatsh. Chem. 15, 307—315.

lich. Mit Wasser verrieben nimmt die Säure 4 At. Brom auf; die schwach roth gefärbte schmierige Masse, einige Mal mit Wasser gewaschen, dann eine Zeit lang der Luft ausgesetzt zum Verdampfen des freien Broms, endlich in schwacher Lauge gelöst und durch Säure wieder gefällt, liefert eine krystallinisch-körnige Masse, $C_{18}H_{32}Br_4O_2$, die bei 80 bis 81° schmilzt und beim Zerreiben weich und schmierig wird. Die Säure $C_{18}H_{32}O_2$ ist von den bekannten isomeren verschieden. Bei der Reduction des durch Vereinigung von Ricinelaïdinsäure mit Jodwasserstoff entstehenden Körpers mittelst Zink und Salzsäure wurde Stearinsäure erhalten. Erwärmt man Ricinelaïdinsäure mit Phenylhydrazin, so tritt bei 120° Reaction ein, die sich dann von selbst fortsetzt; durch Umkrystallisiren des rothbraunen Productes aus Alkohol erhält man *Ricinelaïdinsäurehydrazid*, $C_{17}H_{32}(OH)-CO-NH-NHC_6H_5$, als weifsen, aus mikroskopischen Nadelbüscheln bestehenden Körper vom Schmelzp. 110 bis 110,5°. *Ricinstearolsäure*, $C_{18}H_{32}O_3$, wird am leichtesten dargestellt, indem man Ricinusöl direct bromirt, dann acht Stunden lang mit einer Lösung von 9 Mol. KOH auf 1 Mol. Oel in Alkohol kocht, die Mischung hierauf in kaltes Wasser giefst und nach dem Erkalten ansäuert. Der abgeschiedene Kuchen wird auf Thon abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisirt. Schmelzp. 51°. Die Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung und Entwickelung von schwefliger Säure; man giefst nach drei Stunden in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol, dann Petroläther um. Die so erhaltene Säure $C_{18}H_{34}O_4$ vom Schmelzp. 78 bis 80° ist *Ricinstearoxylsäure*. *S.*

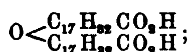
P. Juillard. Ueber die Constitution der Oele für Roth [1]). — Bei der Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Ricinusölsäure* bezw. *Ricinusöl* entsteht eine beträchtliche Zahl von Abkömmlingen der Ricinusölsäure. 1. *Ricinoschwefelsäure*, $HO.SO_2.OC_{17}H_{32}CO_2H$, ist nur in Lösung beständig, doch zerfällt die concentrirte wässerige Lösung auch in der Kälte allmählich in Schwefelsäure und Ricinusölsäure. Charakteristisch ist, dafs sie aus Neutralsalzen, z. B. Chlorkalium, die Säure frei macht, indem sie in das saure Salz (das Kaliumsalz bildet feine Nadeln, früher als „krystallisirbare Ricinoschwefelsäure“ beschrieben) übergeht: $HO.SO_2OC_{17}H_{32}CO_2H + KCl = HCl + KO.SO_2O.C_{17}H_{32}CO_2H$. 2. *Dioxystearoschwefelsäure*,



$$\frac{HO.SO_2O}{HO}>C_{17}H_{33}CO_2H,$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 280—286.

begleitet stets die vorige Säure und verhält sich ebenso. 3. *Diricinussäure*,

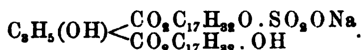


$$O<\begin{matrix}C_{17}H_{32}CO_2H\\C_{17}H_{32}CO_2H\end{matrix};$$

ihre Trennung von den anderen Säuren beruht auf der geringen Löslichkeit ihres neutralen Methyl- und Aethylesters in Methyl- und Aethylalkohol. Sie entsteht auch quantitativ beim Erwärmen von Ricinussäure mit wasserfreiem Chlorzink auf 100°. Sie ist sehr beständig und wird durch Alkali auch bei 120° nicht verändert. Längeres Kochen mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure führt sie in den neutralen Aethylester über. 4. *Einbasische Diricinussäure* (Ricinoricinussäure), $HO.C_{17}H_{32}CO_2 \cdot C_{17}H_{32}CO_2H$, ist die erste Säure in der Reihe der *Polyricinussäuren*, $HO(C_{17}H_{32}CO_2)_n C_{17}H_{32}CO_2H$. Man erhält sie am besten nach Scheurer-Kestner durch Erhitzen von Ricinussäure auf 170 bis 180°; durch einen Kohlensäurestrom vermeidet man jede Oxydation. Aufserdem wird sie erhalten durch Einwirkung trockener oder flüssiger Salzsäure von 21° B. auf Ricinussäure oder Ricinusöl, durch freiwillige Zersetzung der noch sauren Rothöle bei 25°, sowie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl oder -ölsäure, und zwar werden fast ausschliefslich Polyricinussäuren erhalten aus 1 Thl. Schwefelsäure von 94 Proc. auf 5 Thle. Ricinussäure resp. 1 Thl. Schwefelsäure von 98 Proc. auf 8 Thle. Ricinusöl, dagegen hauptsächlich die zweibasische Diricinussäure und Isoricinussäure aus 1 Thl. Schwefelsäure und 2 bis 3 Thln. Ricinussäure. Bei mehrwöchentlichem Stehen des Säuregemisches bilden sich die verschiedenen Producte gleichzeitig. Die Ricinoricinussäure wird durch Alkalien leicht verseift; in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, liefert sie 2 Mol. Ester. Dies Verhalten widerlegt die Auffassung dieser Säure als $(C_{17}H_{32}CO_2H)_2O$ durch Scheurer-Kestner. 5. *Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$, findet sich in kleiner Menge in der rohen Isoricinussäure. Sie schmilzt bei 66 bis 68°, ist sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Petroleumäther. 6. Eine feste Säure, $C_{36}H_{70}O_7 = C_{17}H_{32}CO_2H\text{–}O\text{–}C_{17}H_{33}(OH)CO_2H$, d. h. eine Verbindung von Dioxystearinsäure mit Ricinusölsäure vom Schmelzp. 70 bis 73°, löslich in Alkohol und Aether, vom Mol.-Gew. 307 [1]). 7. *Isoricinussäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, eine ölige Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aether und leicht auch in Petroleumäther (Unterschied von Ricinusölsäure). Chemisch von letzterer unterschieden durch ihr Ver-

[1]) Die Formel ergiebt das Doppelte (614).

halten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin: sie ist eine Ketonsäure, wahrscheinlich ein Gemisch von $CH_3(CH_2)_5CO(CH_2)_{10}CO_2H$ und $CH_3(CH_2)_6CO(CH_2)_9CO_2H$. — *Natriumdiricinoleïnsulfat* (früher als Diricinoleïnschwefelsäure beschrieben) entsteht durch successive Einwirkung von 1 Thl. Schwefelsäure auf 5 Thle. Ricinusöl, dann Behandlung mit concentrirter Kochsalzlösung. Formel

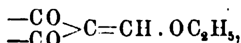


Das wasserfreie Salz ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, das wasserhaltige in letzterem nicht. Verdünnte Säuren zersetzen das Salz in der Wärme leicht, u. A. unter Bildung von *Diricinoleïn*, $C_3H_5(OH)(CO_2C_{17}H_{32}OH)_2$. Juillard resumirt ferner seine Untersuchung über Rothöle aus Schwefelsäure und Oelsäure oder Oleïn (Mandelöl). Oelsäure giebt *Oxystearoschwefelsäure*, $HOSO_2.OC_{17}H_{34}CO_2H$, von welcher sich die *Oxystearinsäure*, $HO.C_{17}H_{34}CO_2H$, ableitet. Letztere giebt Condensationsproducte wie einbasische *Oxystearooxystearinsäure*, $HOC_{17}H_{34}CO_2C_{17}H_{34}CO_2H$, und zweibasische *Dioxystearinsäure*, $(C_{17}H_{34}CO_2H)_2O$. Oleïn giebt mit Schwefelsäure in der Kälte zuerst zwei Additionsproducte, die einbasische Säure $C_3H_5(CO_2C_{17}H_{33})_2CO_2C_{17}H_{34}O.SO_2OH$ und die zweibasische $C_3H_5(CO_2C_{17}H_{33})(CO_2C_{17}H_{34}O.SO_2OH)_2$, welche durch Alkalisalze in die entsprechenden Salze umgewandelt werden. *S.*

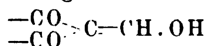
---

## Ketonsäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Aethoxymethylen- und Oxymethylenderivaten. D. R.-P. Nr. 77354 vom 12. November 1893 [1]). — Man läſst auf Verbindungen, welche die Gruppirung $-CO-CH_2-CO-$ enthalten (wie Acetessigäther, Acetylaceton, Malonsäureäther u. s. w.), Orthoameisensäureäther bei Gegenwart eines geeigneten alkoholentziehenden Condensationsmittels — am besten Essigsäureanhydrid — einwirken. Hierbei bilden sich zunächst die Aethyläther der betreffenden Oxymethylenderivate,



welche durch Austausch der Aethylgruppe gegen Wasserstoff leicht in die Oxymethylenverbindungen



[1]) Patentbl. 15, 871.

verwandelt werden können. Der *Aethoxymethylenacetessigäther*, $CH_3.CO.C(COOC_2H_5):CH.OC_2H_5$, ist ein bei 266° siedendes Oel, das schon in Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und den bei 199 bis 200° siedenden *Oxymethylenacetessigäther*, $CH_3.CO.C(COOC_2H_5):CH.OH$, zerfällt; letzterer ist, wie alle Oxymethylenverbindungen, eine ziemlich starke Säure. Beschrieben sind ferner die Aethoxy- und Oxymethylenverbindung des Acetylacetons und die Aethoxymethylenverbindung des Malonsäureäthers. Aus den Aethoxy- bezw. Oxymethylenverbindungen können direct Pyridinderivate erhalten werden (z. B. der Lutidindicarbonsäureäther durch Erhitzen des Aethoxymethylenacetessigäthers mit Paramidoacetessigäther). *Min.*

Robert Otto. Freiwillige (?) Bildung von Brenztraubensäure in einer wässerigen Lösung von Weinsäure [1]). — Eine etwa 25proc., von mineralischen Säuren freie, wässerige Lösung von Weinsäure war nach jahrelangem Stehen in einer mit Glasstöpsel verschlossenen, dem Lichte ausgesetzten Flasche dunkel weingelb gefärbt, roch stark nach Caramel und enthielt reichliche Mengen von Brenztraubensäure. Die anscheinend spontane Bildung dieser Säure aus Weinsäure kommt vielleicht durch Vermittelung eines Pilzes zu Stande. *Min.*

Robert Otto. Unabhängigkeit der Bildung von Brenztraubensäure in einer wässerigen Weinsäurelösung von Mikroorganismen [2]). — Durch die von Gärtner ausgeführte bacteriologische Untersuchung wird festgestellt, dafs die Brenztraubensäure nicht durch Vermittelung von Bacterien, Schimmel oder Hefen entstanden ist. *Min.*

Carl Böttinger. Ueber Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubensäure [3]). — Die Tribrombrenztraubensäure oder Isotribromglycerinsäure zersetzt sich schon beim Kochen der wässerigen Lösung und spaltet bei gewöhnlicher Temperatur, auf Zusatz von Ammoniak, Bromoform und Oxalsäure ab. — Durch Verreiben von Tribrombrenztraubensäure mit 2 Mol. Harnstoff, Krystallisiren der teigigflüssigen Masse aus absolutem Alkohol und Waschen der Krystalle mit Aether erhält man *tribrombrenztraubensauren Harnstoff*, $C_4H_7O_5N_2Br_3$, welcher aus warmem Wasser in farblosen prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 125° unter Zersetzung erhalten wird. Als ätherlösliches Product der Einwirkung der Tribromsäure auf Harnstoff entsteht *Tribrombrenz-*

[1]) Ber. 27, 838. — [2]) Daselbst, S. 1264—1265. — [3]) Arch. Pharm. 232, 346—349.

*traubensäurediureïd*, $C_5H_7O_4N_4Br_3$, farblose, kleine Krystalle aus heifsem Wasser, Schmelzp. 198 bis 199°. *Min.*

Carl Böttinger. Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfuvinursäure [1]. — Beim energischen Zusammenreiben von 3 Thln. Tribrombrenztraubensäure mit 1,5 resp. 2 Thln. Sulfoharnstoff bildet sich unter heftiger Reaction, die man zweckmäfsig durch Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols mäfsigt, das bromwasserstoffsaure Salz der Sulfuvinursäure. Man nimmt die Masse mit Alkohol auf, dampft ein, entfernt die letzten Mengen des abgeschiedenen Schwefels durch Digeriren mit reinem Schwefelkohlenstoff, wäscht mit wenig kaltem Wasser, wobei das Bromhydrat zum Theil dissociirt, und krystallisirt aus kochendem Wasser um. Die *Sulfuvinursäure (Amidothiazolcarbonsäure)* entsprach der Zusammensetzung $C_4H_4N_2SO_2$, enthält danach, im Gegensatz zu den Angaben von Nencki und Sieber [2], *kein* Krystallwasser. Ihre Bildung aus der Tribrombrenztraubensäure beruht auf einer Reduction derselben mittelst des aus dem Sulfoharnstoff abgespaltenen Schwefelwasserstoffs. *Rh.*

L. Simon. Einwirkung von primären, aromatischen Basen auf dissymmetrische Ketonverbindungen [3]. — Läfst man auf eine ätherische Lösung einer aromatischen Base Brenztraubensäure einwirken, so bildet sich kein Salz, oder, wenn es nur vorübergehend gebildet wird, konnte es Verfasser wenigstens nicht isoliren. Anilin kann in der Kälte mit Brenztraubensäure drei verschiedene Verbindungen bilden: 1. *Anilpyruvinsäure*, $C_9H_9NO_2 = CH_3.C(NC_6H_5).COOH$, unbeständiger Körper, der bei 126° unter Zersetzung schmilzt, von Wasser und kaltem Alkohol stark verändert wird und unlöslich in Chloroform und Aether ist. 2. *Aniluvitoninsäure* (Methylchinolincarbonsäure), $C_{11}H_9NO_2 = C_9H_5N(CH_3)COOH$. Schöne, gelbe Krystalle, löslich in Wasser und heifsem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Schmelzp. 246°. Giebt beim Erhitzen Kohlensäure und Methylchinolin. 3. Eine *Verbindung* von der Formel $C_{12}H_{13}NO_2$. Schmelzp. 188°. Löslich in heifsem Chloroform. Läfst man Brenztraubensäureester auf eine Lösung einer primären, aromatischen Base in Aether oder Chloroform einwirken, so entstehen z. B. bei Anilin Körper von der Formel $C_5H_5O.(NC_6H_5)_2COOR$ gemäfs der Gleichung:



$$2(CH_3CO.COOR) + 2C_6H_5NH_2 = C_5H_5O(NC_6H_5)_2COOR + 2H_2O + R(OH).$$

[1] Arch. Pharm. 232, 349—351. — [2] JB. f. 1882, S. 384. — [3] Compt. rend. 118, 1342—1345.

Anilin und Phenylglyoxylsäure geben in ätherischer Lösung das entsprechende Salz $C_6H_5CO.COONH_3C_6H_5$. Bei der Destillation geht dieses Salz wahrscheinlich in *Phenanthridin*, $C_{13}H_9N$, über. Die Vermuthung, dafs diese Anilidoverbindungen in stereoisomeren Formen auftreten würden, hat sich nicht bestätigt. *Tr.*

de Forcrand. Ueber Natriumacetessigsäureester [1]. — Verfasser will die Frage der *Constitution des Acetessigesters* durch Untersuchung seiner thermischen Reaction lösen. Die verschiedenen empfohlenen Methoden zur Darstellung von wasserfreiem Natriumacetessigester geben Producte, die entweder überschüssiges Natrium oder überschüssigen Ester enthalten: Die Methode von Harrow [2] giebt zwar ein reines Product, das aber nicht wasserfrei, sondern das Hydrat $C_6H_9NaO_3 + H_2O$ ist, deshalb genügen auf die von Harrow angegebenen Mengen von Natrium (10 g) und Acetessigester (56,5 g) auch nicht 2 g Wasser zur Fällung des Productes, sondern erst 8 bis 10 g (berechnet 7,82 g). Die Lösung desselben in überschüssigem Wasser erzeugt + 0,20 Cal. Aus den Wärmetönungen, die das (durch Stehen im trockenen Vacuum) theilweise entwässerte Salz beim Lösen giebt, wird geschlossen, dafs die Reaction: $C_6H_9NaO_3$ fest + $H_2O$ flüssig = $C_6H_9NaO_3 + H_2O$ fest + 4,19 Cal. liefert und somit die Auflösung des wasserfreien Salzes im überschüssigen Wasser 4,19 + 0,2 = 4,39 Cal. *S.*

de Forcrand. Ueber die chemische Function und die Constitution des Acetessigesters [3]. — Die früheren thermodynamischen Bestimmungen (vgl. den vorangehenden Artikel) werden durch die folgenden ergänzt:

| | |
|---|---|
| Lösungswärme des Esters in 2 Liter Wasser | = + 1,25 Cal. |
| Neutralisationswärme durch verdünntes Natron | = + 7,32 „ |

Die drei gegebenen Zahlen lassen folgende Zahlen berechnen [4]:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_3$ flüssig | + Na fest | = H | Gas | + $C_6H_9NaO_3$ fest | + 47,26 Cal. |
| $C_6H_{10}O_3$ „ | + NaOH fest | = $H_2O$ | fest | + $C_6H_9NaO_3$ „ | + 16,39 „ |

Aus der Vergleichung dieser Zahlen mit den analogen Werthen für die Säuren, Ketone und Phenole und tertiären Alkohole wird geschlossen, dafs der Acetessigester weder eine Säure noch ein Keton sei, sondern ein tertiärer Alkohol von besonderer und phenolartiger Natur. *S.*

H. von Pechmann. Notiz zur Constitution des Acetessigesters [5]. — Eines der wichtigsten Argumente für die Ketonformel

---

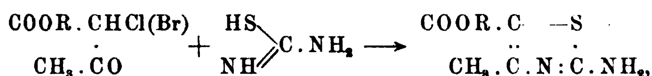
[1] Compt. rend. **118**, 922—925. — [2] JB. f. 1880, S. 822. — [3] Compt. rend. **118**, 1101—1104. — [4] Die Art der Berechnung ist nicht ersichtlich. — [5] Ann. Chem. **278**, 223—228.

des freien Acetessigesters und gegen die Hydroxylformel dieser Verbindung, nämlich die Erfahrung, dafs dieselbe durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht in seine O-Acetylverbindung, $CH_3.C(OCOCH_3):CH.CO_2C_2H_5$, d. i. Acetyloxycrotonester, übergeführt werden kann, wurde von Nef[1]) angefochten. Nef erhitzte Acetessigester mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid 10 bis 24 Stunden(!) zum Kochen oder auf 170 bis 180°, destillirte dann das Anhydrid „gröfstentheils“ ab und schüttelte das zurückbleibende Oel, *welches noch Acetessigester und Essigsäureanhydrid enthält*, mit *Natronlauge*. Der ungelöst bleibende Theil lieferte hierbei O-Acetat, 10 Proc. vom angewandten Acetessigester. Da nun nach Verfasser[2]) aus Acetessigester beim Schütteln mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid neben Diacetylessigester O-Acetylacetessigester, d. i. Acetyloxycrotonester entsteht, so konnte bei den Versuchen von Nef dieser Ester erst bei der Einwirkung des Alkalis entstanden sein, was auch für die von Nef mit Oxalessigester und Benzoylaceton angestellten analogen Versuche gilt. Um festzustellen, ob Acetessigester durch directe Acetylirung in das O-Acetat verwandelt werden kann, wurde der Versuch von Nef unter Ausschlufs von Alkalien bei der Verarbeitung des Reactionsproductes wiederholt. Es ergab sich, dafs dabei in der That Spuren von O-Acetat auftreten können, dafs aber die *Hauptreaction* in anderem Sinne, als Nef annimmt, nämlich unter Bildung von C-Acetylacetessigester, $(CH_3CO)_2:CH.CO_2C_2H_5$, d. i. *Diacetylessigester*, verläuft, weshalb die Nef'schen Schlüsse auf die Constitution des Acetessigesters hinfällig werden. Als Nebenproduct entstehen nicht unerhebliche Mengen Dehydracetsäure. Acetondicarbonester wird bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid zwar verändert, aus diesem Verhalten kann aber wegen der Erfahrungen bei der freien Säure und dem Acetessigester nicht auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe geschlossen werden. *Min.*

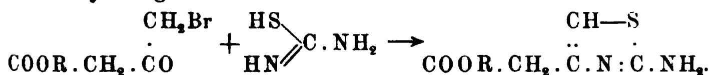
A. Hantzsch. Ueber den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigesters[3]). — Die Frage nach dem Eintrittsorte des Chlors und Broms in das Molekül des Acetessigesters ist durch die Untersuchungen von Steude[4]) und Schiffer[5]) definitiv entschieden worden. Danach ist bisher nur ein einziger Chloracetessigester und zwar das $\alpha$-Derivat $CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5$ bekannt. Der von Duisberg erhaltene Monobromacetessigester

[1]) Ann. Chem. 276, 200; JB. f. 1893, S. 731. — [2]) Ber. 25, 1040; JB. f. 1892, S. 1727. — [3]) Ann. Chem. 278, 61—69. — [4]) Daselbst 260, 27; JB. f. 1890, S. 1550. — [5]) Ber. 25, 728; JB. f. 1892, S. 1737.

ist das γ-Derivat $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$; der Bromacetessigester von Schönbrodt, durch Bromirung von Kupferacetessigester dargestellt, ist nicht mit ersterem identisch, sondern das α-Derivat $CH_3.CO.CHBr.CO_2C_2H_5$. Diese Resultate wurden durch die Thiazolsynthesen gewonnen. Der durch directe Chlorirung sowie mit Sulfurylchlorid erzeugte Monochloracetessigester condensirt sich ebenso wie der Schönbrodt'sche Bromacetessigester mit Thioharnstoff ausschliefslich zu methylirtem Amidothiazolcarbonsäureäther:



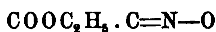
der Duisberg'sche Bromacetessigester dagegen zu dem isomeren Amidothiazylessigäther:



Da Nebenproducte nicht gebildet werden und auch die isomeren Thiazolderivate nie neben einander entstehen, so bestehen die ursprünglichen Halogenacetessigester nie aus Gemischen von α- und γ-Isomeren. Mit diesen Resultaten waren aber die Ergebnisse der Untersuchungen von Haller und Held[1]) und von Nef[2]) theilweise nicht vereinbar. Die zur Lösung und Erklärung der Widersprüche von Epprecht (vgl. die folgende Abhandlung) durchgeführte Untersuchung bestätigte jedoch in allen Punkten die vom Verfasser bewiesene Constitution der Halogenacetessigester. Epprecht erhielt folgende Resultate: Das directe Chlorirungsproduct des Acetessigesters ist ausschliefslich α-Chloracetessigester. Die zum Beweis der Anwesenheit von γ-Chloracetessigester von Haller und Held über γ-Cyanacetessigester durchgeführte Synthese der Citronensäure gelang Verfasser und Epprecht nicht, und läfst sich vermuthen, dafs Haller und Held käuflichen Acetessigester chlorirten und hierbei ein Nebenproduct, vielleicht symmetrisches Dichloraceton erhielten, das durch Behandlung mit Kaliumcyanid, Blausäure und Salzsäure schliefslich eine geringe Menge von Citronensäure geliefert habe. Diese in Lehrbücher bereits übergegangene Synthese von Citronensäure aus Acetessigester dürfte daher nicht bestehen. Gegenüber der Behauptung Nef's, dafs der durch Bromirung des Acetessigesters erzeugte Monobromester schon wegen seines inconstanten

[1]) JB. f. 1889, S. 2601; vgl. auch JB. f. 1890, S. 1430 u. 1563. — [2]) Ann. Chem. 266, 52; JB. f. 1891, S. 1646 ff.

Siedepunktes unter vermindertem Druck ein Gemenge sein müsse, stellte Epprecht fest, dafs derselbe constant bei 125° unter 8 bis 10 mm Druck siedet, dafs aber auch der Vorlauf nur den γ-Bromester enthält. Der isomere α-Bromacetessigester siedet unter gleichen Bedingungen etwa 20° tiefer. Das aus dem Duisberg'schen Bromester durch Einwirkung rother, rauchender Salpetersäure in heftiger und keineswegs glatter Reaction erhältliche brom- und stickstoffhaltige Oel enthält, entgegen Nef, gar keinen Bromoximidoäther, $CBr(NOH).COOC_2H_5$, sondern ist ein Bromirungsproduct des aus Acetessigester und ebenso aus γ-Bromacetessigester primär gebildeten, früher für Oximidoessigäther gehaltenen Dinitrosacyldicarbonsäureesters,


$COOC_2H_5.C{=}N{-}O$


$COOC_2H_5.C{=}N{-}O.$

Ebensowenig konnte Epprecht aus dem Duisberg'schen Ester mittelst Natriumacetessigester auch nur die kleinste Menge Diacetbernsteinsäureester, $CH_3.CO.CH(CO_2R).CH(CO_2R).CO.CH_3$, oder dessen Umwandlungsproducte, Carbopyrotritarsäure oder Pyrotritarsäure, erhalten. — Die höher bromirten Acetessigäther werden mit Ausnahme des Perbromacetessigesters als ölige Substanzen beschrieben (Wedel, Duisberg), deren Reinheit nach Verfasser mindestens stark zu bezweifeln ist. Epprecht erhielt zwei isomere Dibromacetessigester, $CH_3.CO.CBr_2.COOR$ und $CH_2Br.CO.CHBr.COOR$, von welchen letzterer fest ist, so dafs auch die bromreicheren Ester in reinem Zustande schwerlich flüssig sein werden. Der von Duisberg durch Bromirung des Acetessigesters und der von Schönbrodt durch Bromirung von Cu-Acetessigester erhältliche Dibromacetessigester sind danach ebenfalls verschieden und waren bisher noch nicht in reinem Zustande bekannt. *Min.*

G. Epprecht. Ueber chlorirte und bromirte Acetessigester [1]. — I. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Chloracetessigester und die angebliche Synthese der Citronensäure. Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloracetessigäther in absolut ätherischer Lösung erhielt Verfasser folgende Resultate. Der Chlorester, als schwache Säure, zersetzt das Cyankalium, indem er als Kalisalz ausfällt und Blausäure in Freiheit setzt, welche sofort sich mit noch unverändertem Chlorester zu dem *Cyanhydrin* des *α-Chloracetessigesters*, $CH_3.C(OH)(CN).CHCl.COOC_2H_5$, verbindet. Ein anderer und zwar kleinerer Theil des Chloresters

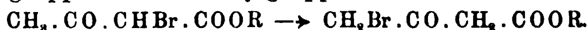
[1] Ann. Chem. 278, 69—87.

setzt sich mit Cyankalium nach der gewöhnlichen Auffassung um, wobei der gebildete α-Cyanacetessigester ebenfalls aus dem Cyankalium Blausäure frei macht und als Kalisalz in den Niederschlag geht. Glatt, bezw. quantitativ verlaufen diese Reactionen aber nicht. Wird die Reaction in absolut alkoholischer Lösung vorgenommen, so entsteht aufser dem α-Cyanacetessigester noch ein in Alkali unlösliches festes Product, $C_{20}H_{26}O_9N_2$, welches aus Aether in glänzenden, harten Prismen vom Schmelzp. 82° krystallisirt. Es bildet sich nach der Gleichung: $3\,C_7H_9O_3N = HCN + C_{20}H_{26}O_9N_2$. Die Versuche, nach der Haller-Held'schen Vorschrift zu Citronensäure zu gelangen, waren erfolglos und rührte ihre Bildung vielleicht von einer Verunreinigung des angewandten Acetessigäthers her. II. Ueber die beiden isomeren Monobromacetessigester. Nach Feststellung der Natur des Schönbrodt'schen Esters als α-Derivat handelte es sich um Erklärung bezw. Widerlegung der Behauptungen Nef's, wonach der Duisberg'sche Ester ein Gemenge von α- und γ-Bromacetessigester sei, sowie derjenigen Haller's, wonach der nach Schönbrodt bereitete Ester bisweilen auch γ-Bromester enthalten solle. Beide Ester wurden vom Verfasser mittelst genauest gereinigter Materialien dargestellt und hierbei der γ-Bromacetessigester (Ester von Duisberg), $CH_2Br.CO.CH_2.COOC_2H_5$ (Siedep. 125° bei 10 mm Druck), von constantem Siedepunkt und der α-Bromacetessigester (Ester von Schönbrodt), $CH_3.CO.CHBr.CO_2C_2H_5$ (Siedep. 90 bis 100° bei 10 mm Druck), als ein 20 bis 30° niedriger als der γ-Ester siedender Körper erhalten. Der Duisberg'sche Ester gab mit Thioharnstoff den Amidothiazylessigester vom Schmelzpunkt 94° und der Ester Schönbrodt's mit Thioharnstoff den isomeren Amidomethylthiazolcarbonsäureester vom Schmelzp. 174°, wobei nie ein Nebenproduct oder auch nur eine Spur des isomeren Thiazolderivates auftrat. Hierdurch sind die Beobachtungen von Hantzsch[1]) vollkommen bestätigt. Die vom Verfasser studirte Einwirkung von rauchender Salpetersäure und ferner von Natriumacetessigester auf Duisberg'schen Bromacetessigester ergab ebenfalls andere Resultate (vgl. Hantzsch, vorstehendes Referat), als Nef erhielt. Das Verhalten der beiden isomeren Bromacetessigester gegenüber anderen Stoffen (Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Alkalicarbonat, Ammoniak, Cyankalium) ist wenig charakteristisch. γ-Bromester lieferte mit concentrirter Lösung von Cyankalium sehr wenige Krystalle von Succinylobernsteinsäureester und ein

[1]) Ber. 23, 2340; JB. f. 1890, S. 1559 f.

Oel, vermuthlich γ-Cyanacetessigäther, welcher sich sehr leicht zersetzt. α-Bromester giebt mit Cyankalium Krystalle vom Schmelzp. 129 bis 130°, aber ohne die Reaction des Succinylobernsteinsäureesters, ferner ein Oel, welches α-Cyanester enthält. III. Ueber isomere Dibromacetessigäther. Bei nochmaliger Bromirung der isomeren Bromester sowohl in freiem Zustande als in Form ihrer Kupfersalze ergab sich folgendes Resultat. Auch hier bromiren sich die Kupfersalze in normaler Weise, indem das Brom an Stelle des Kupfers tritt. Aus dem Kupfersalz des α-Bromesters erhält man also αα-Dibromacetessigester und aus dem Kupfersalz des γ-Bromesters αγ-Dibromacetessigester. Die *freien* monobromirten Ester verhalten sich bei weiterer Bromirung wie ihre Kupfersalze, so dafs die γ-Stellung intact bleibt. *αγ-Dibromacetessigester*, $CH_2Br.CO.CHBr.COOC_2H_5$, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 45 bis 49° und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Das Kupfersalz, $(C_6H_7O_3Br_2)_2Cu$, ist ein hellgelbgrüner Niederschlag. — *αα-Dibromacetessigester*, $CH_3.CO.CBr_2.COOC_2H_5$, ist ein Oel, erzeugt mit Kupferacetat keine Fällung und giebt mit Hydroxylamin in Sodalösung Methylsynglyoximcarbonsäureester, $CH_3.C(NOH).C(NOH).COOC_2H_5$, vom Schmelzpunkt 142°. Das Verhalten des Acetessigesters, seiner Bromderivate und Kupferverbindungen gegen Chlor und Brom läfst sich nach den Resultaten dieser Untersuchung folgendermafsen kurz formuliren: Während das Chlor unter allen Umständen zuerst in dem Methylen substituirt, tritt das Brom bei Anwendung von freiem Acetessigester umgekehrt zuerst in das Methyl; dagegen verhält sich das Brom nicht nur gegenüber sämmtlichen Kupferverbindungen, sondern auch gegenüber den beiden freien monobromirten Estern wie das Chlor; das Brom tritt in diesen Derivaten ebenfalls in das Methylen ein. ***Min.***

A. Hantzsch. Ueber eine merkwürdige intramolekulare Umlagerung [1]). — Der *α-Bromacetessigester*, welcher bei der Bromirung des Kupferacetessigesters entsteht, verwandelt sich bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in *γ-Bromacetessigester*, den man auch durch directe Bromirung des Acetessigesters gewinnen kann. Bei dieser Umlagerung wandert das Brom von der Methylengruppe in die Methylgruppe:



$$CH_3.CO.CHBr.COOR \longrightarrow CH_2Br.CO.CH_2.COOR.$$

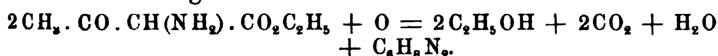
Ein Präparat des α-Bromacetessigesters, welches bei der Condensation mit Thioharnstoff fast quantitativ Methylamidothiazolcarbon-

[1]) Ber. 27, 355—356.

säureäther vom Schmelzp. 174° lieferte und dessen in Alkohol sehr leicht lösliche dunkelgrüne Kupferverbindung sich bei 140° zersetzt, gab nach halbjährigem Stehen, ohne äufserliche Veränderung zu zeigen, mit Thioharnstoff nahezu quantitativ Amidothiazylessigäther und das für die γ-Verbindung charakteristische grasgrüne Kupfersalz, welches sich bei 164° zersetzt. *Min.*

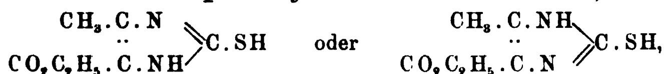
A. Hantzsch. Ueber die Ursache der Umlagerung von α-Bromacetessigester in γ-Bromacetessigester [1]). — Die vom Verfasser beobachtete intramolekulare Umlagerung [2]) wird nach Versuchen von K. Goldstein durch geringe Mengen von Bromwasserstoff eingeleitet und veranlafst und durch Feuchtigkeit sehr stark gehemmt. *Min.*

S. Gabriel und Th. Posner. Reduction des Isonitrosoacetessigesters [3]). — 12 g Isonitrosoacetessigester werden in einer Lösung von 36 g krystallisirtem Zinnchlorür in 60 ccm rauchender Salzsäure unter Umschütteln und Kühlung mit Leitungswasser allmählich gelöst; dann fügt man metallisches Zinn hinzu und erwärmt etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit heifsem Wasser (ca. 1,5 Liter) verdünnt, mit $H_2S$ entzinnt, filtrirt und im Vacuum bei 40 bis 50° eingedampft. Man erhält so als farblose, blättrige, hygroskopische Krystallmasse das *Chlorhydrat des α-Amidoacetessigesters*, $CH_3.CO.CH(NH_2).CO_2C_2H_5.HCl$, welches in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich ist und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt. Das *Pikrat*, $C_6H_{11}O_3N.C_6H_3O_7N_3$, bildet feine Krystalle vom Schmelzpunkt 129°. Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak oder Alkali versetzt, so entsteht der von Wleugel beschriebene Dimethylpyrazindicarbonsäureester vom Schmelzp. 86°. Eine vollständigere Spaltung resp. Oxydation wird erreicht, wenn man das Chlorhydrat mit Kalilauge übersättigt, eine Kupfervitriollösung zusetzt und mit Dampf abbläst. Es bildet sich Dimethylpyrazin nach der Gleichung:



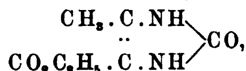
$$2CH_3.CO.CH(NH_2).CO_2C_2H_5 + O = 2C_2H_5OH + 2CO_2 + H_2O + C_6H_8N_2.$$

Aus Phenylhydrazin und Amidoacetessigesterchlorhydrat entsteht das Phenylmethylpyrazolonazobenzol, $C_{16}H_{14}ON_4$, (Schmelzp. 153°) von Knorr. — *Mercaptomethylimidazolcarbonsäureester*,




[1]) Ber. 27, 3168—3169. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 27, 1141—1144.

aus salzsaurem Amidoacetessigester und Rhodankalium, krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 229°. Mit Kaliumcyanat erhält man *Methylimidazoloncarbonsäureester*,



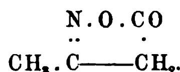
weifse Nadeln aus Wasser, welche bei 220 bis 221° schmelzen.

*Min.*

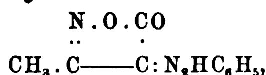
L. Knorr und B. Reuter. Zur Kenntnifs des Acetessiganilids [1]). — Zur Darstellung des *Acetessiganilids* werden 40 g Acetessigester und 28 g Anilin im Rohr drei bis vier Stunden auf 130 bis 140° erhitzt; die Masse wird dann mit Dampf destillirt und der Kolbeninhalt in kochendem Wasser aufgelöst. Weifse Blättchen vom Schmelzp. 85°. — *Oxim des Acetessiganilids* (Butansäureanilid-3-Oxim), $CH_3.C(NOH).CH_2.CO.NH.C_6H_5$, aus dem Anilid und Hydroxylamin, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 125°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwerer in Aether und Wasser. Geht beim Kochen mit Eisessig oder Natronlauge unter Anilinabspaltung in Methylisoxazolon, $C_4H_5O_2N$, über. — *Oxim des Isonitrosoacetessiganilids* (Butansäureanilid-2-4-dioxim), $CH_3.C(NOH).C(NOH).CO.NH.C_6H_5$, aus Isonitrosoacetessiganilid und Hydroxylaminchlorhydrat, krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 192°. Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren. Bildet mit Phenylhydrazin in heifser essigsaurer Lösung das Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons. — *Ketophenylhydrazon des Acetessiganilids* (Butanonsäureanilid-2-hydrazon), $CH_3.CO.C(N_2HC_6H_5).CO.NHC_6H_5$, entsteht aus dem Acetessiganilid mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 98 bis 99°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. — *Phenylhydrazon des Acetessiganilids* (Butansäureanilid-3-phenylhydrazon), $CH_3.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$, bildet sich aus molekularen Mengen Phenylhydrazin und Acetessiganilid. Blättchen (aus Alkohol), Schmelzpunkt 128°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Liefert beim Kochen mit Eisessig oder Natronlauge 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. — *Diphenylhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids* (Butansäureanilid-2-3-diphenylhydrazon),

[1]) Ber. 27, 1169—1177.

$CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CO.NHC_6H_5$, kann sowohl aus dem Acetessiganilidphenylhydrazon und Diazobenzolchlorid, als aus dem Ketophenylhydrazon des Acetessiganilids mit Phenylhydrazin gewonnen werden. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 173 bis 175°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Geht beim Kochen mit Eisessig in das Phenylhydrazon des Ketopyrazolons über. — *Diphenylhydrazon der Acetylglyoxylsäure* (Butansäure-2-3-diphenylhydrazon), $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. Entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die erwärmte alkoholische Lösung des Phenylhydrazons vom Ketomethylisoxazolon. Filzige Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 212°. — *Oximphenylhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids* (Butansäureanilid-2-oxim-3-phenylhydrazon), $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(NOH).CO.NH.C_6H_5$. Wird aus Isonitrosoacetessiganilid und Phenylhydrazin erhalten. Krystallisirt in gelblichen Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol. Schmelzp. 181°. Die alkoholfreie Verbindung schmilzt bei 168 bis 169°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und kalten Alkalien; löslich in warmer Natronlauge. Wird durch Kochen mit Eisessig in 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon (Schmelzp. 157°) übergeführt. — *Phenylhydrazonoxim des Acetylglyoxylsäureanilids* (Butansäureanilid-2-phenylhydrazon-3-oxim), $CH_3.C(NOH).C(N_2HC_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. Entsteht durch Kochen des Ketohydrazons des Acetylglyoxylsäureanilids mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung. Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 175° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. — *Methylisoxazolon*,

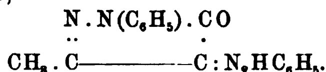



Entsteht durch Kochen des Oxims des Acetessiganilids mit Natronlauge oder Eisessig unter Anilinabspaltung. Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. — *Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons*,

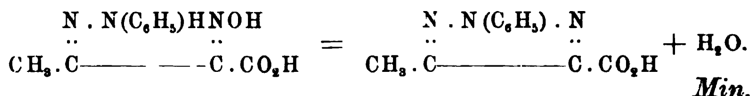



entsteht aus dem Oxim des Acetessiganilids durch Einwirkung von salpetriger Säure und kann sehr leicht aus dem Methylisoxazolon durch Behandlung mit Diazobenzolchlorid in essigsaurer Lösung bereitet werden. Bildet sich ferner beim Erhitzen des Hydrazonoxims des Acetylglyoxylsäureanilids mit Natronlauge

unter Anilinabspaltung. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzungspunkt 188°. — *Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolons*,



Bildet sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methylketoisoxazolonphenylhydrazon in essigsaurer Lösung; entsteht auch aus dem Anilid des Diphenylhydrazons der Acetylglyoxylsäure durch Kochen mit Eisessig, ferner durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dioxim des Acetylglyoxylsäureanilids in heifser, essigsaurer Lösung. Rothe Nadeln mit blauem Reflex. Schmelzpunkt 156°. — Das Oximhydrazon des Acetylglyoxylsäureanilids liefert beim Erhitzen mit starker Natronlauge auf 140 bis 150° die bereits von v. Pechmann[1]) dargestellte *Phenylmethylosotriazolcarbonsäure*, $C_{10}H_9O_2N_3$, vom Schmelzp. 202°. Das Anilid erleidet bei dieser Reaction Verseifung und das intermediär gebildete Hydrazonoxim der Acetylglyoxylsäure condensirt sich zur Phenylmethylosotriazolcarbonsäure:



*Min.*

Emil Knoevenagel in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung des Methylendiacetessigesters und seiner Homologen[2]). D. R.-P. Nr. 74885 vom 28. April 1893. — 2 Mol. Acetessigester werden mit 1 Mol. eines Aldehyds der Fettreihe (Formaldehyd, Acetaldehyd u. s. w.) bei Gegenwart von $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Mol. irgend eines primären oder secundären Amins (Aethylamin, Diäthylamin, Anilin, Piperidin u. s. w.) unter guter Kühlung der Mischung condensirt. Oder man condensirt zunächst gleiche Moleküle Acetessigester und Aldehyd nach bekannten Methoden (z. B. mittelst Salzsäuregas) und combinirt die so gebildeten ungesättigten Körper bei Gegenwart von Alkalien oder primären oder secundären Aminen mit einem weiteren Molekül Acetessigester. Die so erhaltenen Körper sind 1.5-Diketone (der *Methylendiacetessigester* ist ein unter 20 mm Druck zwischen 190 und 205° nicht ohne Zersetzung siedendes Oel, der *Aethylidendiacetessigester* schmilzt bei 79 bis 80°) und sollen nach dem Patent Nr. 73793 in $\Delta_2$-Keto-*R*-hexene übergeführt werden. *Min.*

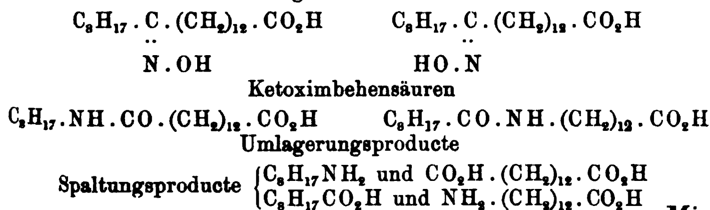
---

[1]) Ann. Chem. 262, 268; JB. f. 1891, S. 1113 ff. — [2]) Patentbl. 15, 436.

M. Fileti. Ueber die Formel der sogenannten Oxybrassidinsäure [Ketobehensäure] [1]). — Verfasser stellt fest, dafs nicht Baruch, sondern er die Formel $C_{22}H_{42}O_3$ für die *Oxybrassidinsäure (Ketobehensäure)* von Holt und Baruch als richtig erkannt habe. *Min.*

M. Fileti und G. Baldracco. Ueber die Constitution der Oxybehensäure [Ketobehensäure] [2]). — Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorerucasäure entsteht eine Oxybehensäure, welche mit der früher aus Chlorbrassidinsäure erhaltenen Verbindung identisch ist. Aus diesem Resultat schliefsen Verfasser, dafs der Körper eine Ketonsäure ist, und ihm der schon von Baruch angewendete rationelle Name „*Ketobehensäure*" zukommt. Die Monobromerucasäure giebt durch verlängerte Einwirkung von Schwefelsäure dieselbe Ketobehensäure; die Ausbeute ist aber nicht so gut. *Min.*

J. Baruch. Nachtrag zur Spaltung der Behenolsäure [3]). — Das Product, welches bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Behenolsäure entsteht, besitzt die Formel $C_{22}H_{42}O_3$. Eine neue Analyse des Aethylesters stimmte auf die Formel $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}.CO_2C_2H_5$. Die früher als Oxybrassidinsäure bezeichnete Säure erhält jetzt den rationellen Namen *Ketobehensäure*, $C_8H_{17}.CO.(CH_2)_{12}.COOH$. Bei der Oximirung liefert die Säure ein nicht getrenntes Gemenge der stereoisomeren *Ketoximbehensäuren*, als deren Spaltungsproducte, aufser Pelargonsäure und Amino-(13)-triskaidekansäure, noch Octylamin und eine krystallinische zweibasische Säure isolirt wurden, die wahrscheinlich mit der von Brown und Walker [4]) dargestellten n-Dodekandicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_{12}.CO_2H$, identisch ist. Der Zerfall der Ketoximbehensäuren findet nach folgendem Schema statt:



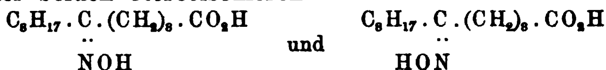

*Min.*

J. Baruch. Ueber die Constitution der Stearolsäure [5]). — Verfasser bestätigt die Formel $C_8H_{17}.C:C.(CH_2)_7.CO_2H$, die

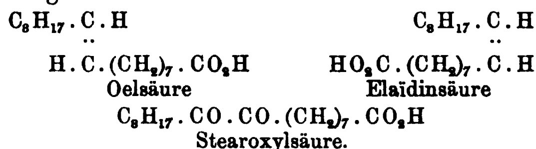
---

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 200. — [2]) Daselbst [2] 50, 378—379; Gazz. chim. ital. 24, II, 289—290; vgl. auch JB. f. 1893, S. 726. — [3]) Ber. 27, 176—177. — [4]) Ann. Chem. 261, 123. — [5]) Ber. 27, 172—176.

V. Meyer und Jacobson (Lehrbuch) der Stearolsäure ertheilten. Der Gang der Versuche war folgender: Stearolsäure nimmt bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure 1 Mol. Wasser auf und giebt *Ketostearinsäure*, $C_8H_{17}.CO.CH_2.(CH_2)_7.CO_2H$, welche mit Hydroxylamin in *Ketoximstearinsäure*, wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren



übergeht. Durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° erleiden die Verbindungen die Beckmann'sche Umlagerung in $C_8H_{17}.NH.CO.(CH_2)_8.CO_2H$ und $C_8H_{17}.CO.NH.(CH_2)_8.CO_2H$, welche mit rauchender Salzsäure bei 180 bis 200° die Spaltungsproducte Octylamin, $C_8H_{17}.NH_2$, und Sebacinsäure, $C_8H_{16}(CO_2H)_2$, und Pelargonsäure, $C_8H_{17}.CO_2H$, und 9-Aminononansäure, $NH_2.(CH_2)_8.CO_2H$, geben. Aus der obigen Formel für die Stearolsäure ergeben sich folgende Formeln für



$C_8H_{17}.CO.CO.(CH_2)_7.CO_2H$
Stearoxylsäure.

*Ketostearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 76° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heifsem dagegen leicht löslich. Der *Aethylester*, $C_{20}H_{38}O_3$, bildet glänzende, weifse Blättchen vom Schmelzp. 41°. — *Ketoximstearinsäure* (weifse, krystallinische Masse) ist gegen Alkalien beständig, wird aber durch Kochen mit verdünnten Säuren gespalten. Bei der Beckmann'schen Umlagerung mit concentrirter Schwefelsäure entstehen weifse, undeutliche Kryställchen vom Schmelzp. 70 bis 80°, Gemenge der *Octylamidosebacinsäure*, $C_8H_{17}.NH.CO.(CH_2)_8.CO_2H$, mit *Nonoyl-9-aminononansäure*, $C_8H_{17}.CO.NH.(CH_2)_8.CO_2H$. Es gelang nicht, die Säuren zu trennen. Durch Spaltung mit rauchender Salzsäure bei 180 bis 200° wurden aus dem Gemenge erhalten: Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$ (Schmelzp. 12,5°), Octylamin, $C_8H_{19}N$ (Siedep. 183 bis 187°), Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ (Schmelzp. 134°), und salzsaure 9-Aminononylsäure, $C_9H_{20}O_2N.HCl$ (weifse Krystalle, Schmelzp. 115 bis 118°). *Min.*

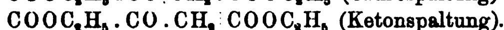
Wilh. Massot. Condensation von Methyl-äthyl-keton mit Malonsäure[1]). — Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol.

[1]) Ber. 27, 1574—1577.

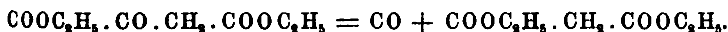
Malonsäure mit 4 Mol. Methyläthylketon und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht neben braunen Schmieren, welche nicht mit Dampf destillirbar sind, ein Gemenge, welches mit dem Dampfstrome übergeht. Aus letzterem wird eine *einbasische Säure*, $C_9H_{10}O_4$, isolirt, welche aus Petroläther in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 76 bis 77° krystallisirt. Die Säure liefert ein Baryumsalz von der Formel $(C_9H_9O_4)_2Ba + H_2O$ und ein *Monoxim*, $C_9H_{10}O_3(NOH)$, welches aus siedendem absolutem Alkohol in mikroskopischen, prismatischen Kryställchen vom Schmelzp. 195 bis 196° gewonnen wird. Eine alkoholische Hydroxylgruppe läfst sich in dieser Säure mit Phenylpseudocyanat nicht nachweisen. Neben der Säure $C_9H_{10}O_4$ wird ein flüssiges Condensationsproduct gewonnen, dessen Hauptmenge zwischen 198 und 200° siedet und wahrscheinlich die gesuchte β-Aethylcrotonsäure, $C_2H_5.C(CH_3):CH.COOH$, enthält. Weitaus die Hauptmenge der bei der Einwirkung von Methyläthylketon und Essigsäureanhydrid auf Malonsäure entstehenden Körper bildet eine zähe Schmiere von nicht saurer Natur. *Min.*

Wilhelm Wislicenus. Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate [1]. — Die Kohlenstoffkette des Oxalessigesters kann, wie Verfasser [2] früher nachgewiesen hat, an zwei Stellen gesprengt werden:


$COOC_2H_5.CO \vdots CH_2.COOC_2H_5$ (Säurespaltung)


$COOC_2H_5.CO.CH_2 \vdots COOC_2H_5$ (Ketonspaltung).

Aufser diesen Spaltungen ist der Oxalessigester noch einer dritten Art von Spaltung fähig, bei der er in Kohlenoxyd und Malonsäureester zerfällt:


$$COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 = CO + COOC_2H_5.CH_2.COOC_2H_5.$$

Diese Spaltung geschieht bei vorsichtiger Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke und wurde bis jetzt beim Bromoxalessigester, beim Phenyloxalessigester, Oxalbernsteinsäureester (Nassauer), Dioxalbernsteinsäureester (Böckler) und Methyloxalessigester (Kiesewetter) festgestellt. Die Spaltungstemperatur liegt zwischen 150 und 190°, so dafs z. B. der Oxalbernsteinsäureester (Siedep. 155 bis 156° bei 16 bis 18 mm) auch bei vermindertem Drucke nur unvollkommen und der Phenyloxalessigester gar nicht mehr destillirbar ist. Eine Verunreinigung des käuflichen Oxalessigesters durch Malonsäureester rührt jedenfalls von der Kohlenoxydspaltung her. Die Zersetzung der Oxalessig-

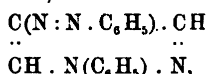
[1] Ber. 27, 792—798; vgl. auch Anschütz u. Pauly, diesen JB., S. 937. — [2] Ann. Chem. 246, 326; JB. f. 1888, S. 1699 ff.

esterderivate geht glatter von statten, als die des Oxalessigesters selbst, welcher beim Ueberhitzen oder bei rascher Destillation unter gewöhnlichem Druck neben CO auch $CO_2$ entwickelt und aufser Malonsäureester reichliche Mengen von Alkohol, Brenztraubensäureester und hochsiedende ölige Ester entstehen läfst. Die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate erscheint als eine neue allgemeine Synthese des Malonsäureesters und seiner Derivate, welche auch zu bisher unbekannt gebliebenen Malonsäureesterderivaten (Phenylmalonsäureester) führt. *Methyloxalessigester* liefert bei der Kohlenoxydspaltung Methylmalonsäureester (Isobernsteinsäureester), $CH_3.CH(COOC_2H_5)_2$, vom Siedep. 194 bis 195° (uncorr.); die freie Säure schmilzt bei 135°. Die Zersetzung des *Oxalbernsteinsäureesters* beginnt bei 140 bis 150°, wird bei etwa 170° lebhaft und liefert glatt Kohlenoxyd und *Aethenyltricarbonsäureester*, $C_2H_5OOC.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$, vom Siedep. 152 bis 153° bei 14 mm und 276° (uncorr.) bei gegewöhnlichem Druck. Die freie *Aethenyltricarbonsäure*, $C_5H_6O_6$, schmilzt bei 159° unter Zersetzung in $CO_2$ und Bernsteinsäure. Das Natriumsalz, $C_5H_3O_6Na_3$, wird als weifser krystallinischer Niederschlag erhalten. Das Baryumsalz, $(C_5H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$, ist ein unlöslicher Niederschlag. *Min.*

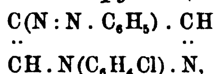
H. von Pechmann und L. Vanino. Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure [1]). — Aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol entsteht nicht, wie früher [2]) angenommen worden ist, Disbenzolazoaceton, sondern das *Dihydrazon des Mesoxalaldehyds (Propanon-diphenylhydrazon)*, $C_6H_5.NH.N:CH.CO.CH:N.NH.C_6H_5$. Die *Diacetylverbindung*, $C_{19}H_{18}O_3N_4$, entsteht durch Erhitzen des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink über der freien Flamme. Sie krystallisirt aus heifsem Holzgeist oder Aceton in citronengelben Nädelchen vom Schmelzp. 167 bis 168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Holzgeist, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroin. Liefert mit Alkalien Acetanilid. — *Propanon-di-p-tolylhydrazon*, $C_{17}H_{18}ON_4$, aus Acetondicarbonsäure und p-Diazotoluol, bildet rothe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp. 192 bis 193° unter Zersetzung. Schwer löslich in reinem Zustande. — *Propanon-di-p-chlorphenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}ON_4Cl_2$, mit p-Chlordiazobenzol erhalten, krystallisirt in rothen Nädelchen vom Schmelzp. 191°. — *Propantriphenylhydrazon*, $C_6H_5.NH.N:CH.C(N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$, früher als Disbenzolazoaceton-phenylhydrazon be-

[1]) Ber. 27, 219—224. — [2]) Ber. 24, 3255; JB. f. 1891, S. 1714 ff.

schrieben [1]). — *1.2-Diphenyl-3-methylphenylhydrazon*, $C_6H_5.NH.N:CH.C(N.N[CH_3].C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$, aus Propanondiphenylhydrazon und Methylphenylhydrazin durch Erhitzen auf 130°. Feine, citronengelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 192 bis 193°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — *1-Phenyl-4-Benzolazopyrazol*,



entsteht aus dem Trihydrazon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit Buttersäureanhydrid nach der Gleichung: $C_{21}H_{20}N_6 = C_{15}H_{12}N_4 + C_6H_5.NH.NH_2$. Bildet sich auch durch Erhitzen des Dihydrazons mit Phenylhydrazin und Eisessig. Schmelzp. 123 bis 124°. Das Trihydrazon liefert also mit Essigsäureanhydrid nicht, wie früher [1]) angenommen, einen Körper $C_{23}H_{20}N_6$, sondern das Phenylbenzolazopyrazol. Bei dieser Reaction tritt aus dem Trihydrazon eine endständige Hydrazongruppe als Phenylhydrazin aus, indem gleichzeitig Ringbildung und Umlagerung der mittleren Phenylhydrazongruppe in die Benzolazogruppe stattfindet. Dies wird dadurch bewiesen, dafs bei der Behandlung des oben beschriebenen Propanon-di-p-chlorphenylhydrazons mit Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid oder Eisessig *1-p-Chlorphenyl-4-benzolazopyrazol*,



und *Acetyl-p-chlorphenylhydrazin*, $C_8H_9ON_2Cl$, gebildet werden. Das gechlorte Pyrazol krystallisirt aus Holzgeist in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 152° und ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Das Acetylchlorphenylhydrazin krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 154° und liefert durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure salzsaures p-Chlorphenylhydrazin. Aus diesem Salze erhält man *Propanon-2-p-chlorphenylhydrazon*, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 84° krystallisirt. Die bei der Pyrazolbildung angenommene Umlagerung der mittleren Hydrazongruppe in die Azogruppe steht mit der Beobachtung im Einklang, dafs das oben beschriebene methylirte Trihydrazon vom Schmelzp. 192 bis 193° beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unverändert bleibt. Für die angenommene Constitution des Phenyl-

[1]) A. a. O.

benzolazopyrazols spricht ferner, dafs es identisch mit dem aus Dinitrosoaceton [1]) und Phenylhydrazin entstehenden Körper ist.

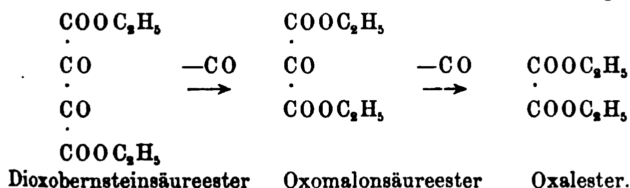
*Min.*

G. Baldracco. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Acetylglutarsäureester [2]). — Um die *γ-Isonitrosoacetylbuttersäure*, $C_6H_9O_4N$, zu bereiten, läfst man z. B. 5 g Acetylglutarsäureester und eine Lösung von 5 g Natron in 100 g Wasser 12 Stunden lang zuerst auf einander einwirken, fügt alsdann 2,5 g Natriumnitrit, in 60 g Wasser gelöst, hinzu, säuert bei Eiskühlung mit Schwefelsäure an, macht die Lösung alkalisch und dann wieder sauer und extrahirt endlich mehrmals mit Aether. Die aus dem Aether erhaltene Substanz wird aus Chloroform umkrystallisirt, wobei sie sich in grofsen, Krystallchloroform enthaltenden Prismen ausscheidet, welche an der Luft leicht verwittern, um dann bei 97 bis 97,5° zu schmelzen. Die *γ-Isonitrosoacetylbuttersäure* löst sich in der Kälte in Aether und in Alkohol leicht auf, in der Wärme in Wasser, Benzol und Chloroform, während sie in Schwefelkohlenstoff und Petroläther vollkommen unlöslich ist. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit den Aetzalkalien die gelbe Färbung, welche für die Verbindungen charakteristisch ist, die die Gruppe –CO–C(NOH) enthalten. Das *Baryumsalz*, welches aus der Säure mittelst Baryumcarbonat erhalten wird, enthält 3 Mol. Krystallwasser und krystallisirt in grofsen, gut definirten, oft büschelförmig gruppirten Prismen. Beim Einwirken von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhält man ein *Hydrazon*, $C_{12}H_{15}O_3N_3$, vom Schmelzp. 168°, welches in nadelförmigen, strohgelben Prismen krystallisirt. Läfst man dagegen auf die γ-Isonitrosoacetylbuttersäure Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken, so erhält man beim Ansäuern die *γ-δ-Diisonitrosocapronsäure*, $C_6H_{10}O_4N_2$, welche, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bei 180,5° schmilzt und kleine, glänzende Prismen bildet. Bei der Reduction der Isonitrosoacetylbuttersäure mit Zink und Salzsäure wurde eine bei 201 bis 202° schmelzende Substanz erhalten, welche die Fehling'sche Lösung und die Silbersalze stark reducirt, und welche wahrscheinlich die Ketindicarbonsäure darstellt. Diese Substanz, wie eine andere, die durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, sind vom Verfasser nicht näher untersucht worden. *Mio.*

[1]) Ber. 21, 2993; 23, 3385; JB. f. 1888, S. 1333; f. 1890, S. 1338 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 202—207; J. pr. Chem. [2] 49, 196—199.

J. Norman Collie und H. R. Le Sueur. Salze der Dehydracetsäure [1]). — Da die Frage nach der Constitutionsformel der *Dehydracetsäure* noch immer nicht abgeschlossen ist, so haben Verfasser, um der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, die Salze dieses Körpers, von dem es noch unentschieden ist, ob er eine Säure oder ein Lacton darstellt, untersucht. Würde die Dehydracetsäure ein Lacton von der Formel $C_8H_8O_4$ sein, so würden die Salze der Formel $C_8H_9O_5M'$ entsprechen müssen, während, wenn man sie als wahre Säure ansieht, die Salze sich von der Formel $C_8H_7O_4M'$ ableiten. Es wurden nun dargestellt und analysirt das Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Baryum-, Zink-, Cadmium-, Kobalt-, Mangan-, Kupfer-, Silber- und Bleisalz, sowie der Aethylester vom Schmelzp. 93 bis 94°. Alle Salze nun, mit Ausnahme des Kupfersalzes und des Esters, enthalten Wasser, das bei 145° ausgetrieben wird, indem dann Derivate der allgemeinen Formel $C_8H_7O_4M'$ entstehen. Ob dies ausgetriebene Wasser jedoch Krystallwasser oder Constitutionswasser ist, ist schwer zu sagen. *Tr.*

R. Anschütz und H. Pauly. Ueber den Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxomalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd [2]). — Bei der Darstellung des *Dioxobernsteinsäureesters* aus dioxyweinsaurem Natrium, Alkohol und gasförmiger Salzsäure bleibt nach dem Abdestilliren unter stark vermindertem Druck eine syrupöse Masse zurück. Beim Erhitzen derselben tritt eine Zersetzung ein und im Destillat findet sich *Oxomalonsäureester* vor, während der Rückstand nach *Oxalester* riecht. Auch reiner Dioxobernsteinsäureester liefert beim Erhitzen unter geeigneten Bedingungen Oxomalonsäureester und Oxalester, hierbei spaltet sich Kohlenoxyd in großer Menge ab. Das Auftreten von Oxalester bei der Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters ist offenbar auf einen Zerfall des zunächst entstandenen Oxomalonsäureesters zurückzuführen. In der That liefert reiner Oxomalonsäureester beim Erhitzen auf 180° unter CO-Entwickelung Oxalester.



Dioxobernsteinsäureester Oxomalonsäureester Oxalester.

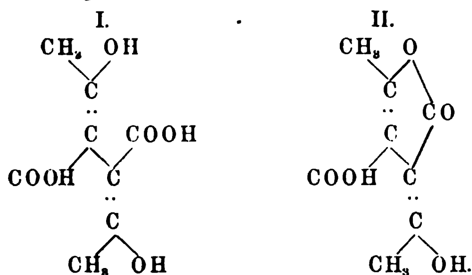
[1]) Chem. Soc. J. 65, 254—262. — [2]) Ber. 27, 1304—1306; vgl. auch Wislicenus, diesen JB., S. 933.

Aufser den genannten Verbindungen läfst sich aus dem Zersetzungsproducte des Dioxobernsteinsäureesters noch ein unter 13 mm Druck bei 155 bis 160° siedender, dickflüssiger, farbloser Ester isoliren, der eine feste, in Alkohol schwer lösliche Säure liefert. *Min.*

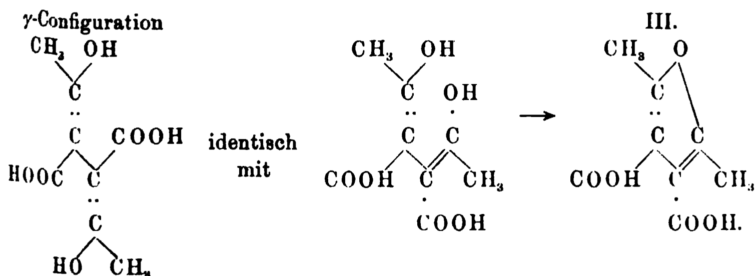
Ludwig Knorr und Fritz Haber. Ueber die Constitution des Diacetbernsteinsäureesters [1]. — Die Frage nach der Constitution des Diacetbernsteinsäureesters steht im engen Zusammenhange mit der Frage nach der Acetessigesterformel. Die α-alkylirten Acetessigester, zu denen der Diacetbernsteinsäureester gehört, können als Ketonsäureester, $CH_3.CO.CHR.CO_2C_2H_5$, oder als Ester ungesättigter Alkoholsäuren, $CH_3.C(OH):CR.CO_2C_2H_5$, oder nach Laar als Verbindungen aufgefafst werden, welchen gleichzeitig beide Formeln zukommen. Sind die substituirten Acetessigester dauernd Ketonsäureester, so enthalten sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und müssen in die activen Componenten spaltbar sein. Sind die α-alkylirten Acetessigester dauernd ungesättigte Alkohole, so müssen sie in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten. Trifft Laar's Hypothese zu, so würde man vier Oscillationsgrenzphasen anzunehmen haben: die linksdrehende und rechtsdrehende Ketonform und die fumaroide und maleïnoide Oxycrotonsäureform. Bei dem Diacetbernsteinsäureester resp. der Diacetbernsteinsäure liegen die Verhältnisse noch etwas complicirter. Kommt dieser Säure die Ketonformel zu, so mufs sie die Isomerieverhältnisse der Weinsäuren zeigen. Als dauernd zweifach ungesättigte Alkoholsäure mufs sie in drei stereoisomeren Formen auftreten können. Als tautomere Verbindung im Sinne von Laar's Hypothese müssen der Diacetbernsteinsäure sechs Grenzphasen der intramolekularen Atombewegung zugeschrieben werden. — *Experimenteller Theil.* Darstellung des Diacetbernsteinsäureesters siehe im Original. Bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester entsteht nur ein *Diacetbernsteinsäureester*, Schmelzp. 85 bis 89°. Krystalle aus Alkohol oder Eisessig. Ausbeute 40 Proc. der Theorie. Erhebliche Mengen bleiben in der Mutterlauge. Bei den Versuchen zur Zerlegung des Diacetbernsteinsäureesters in isomere Ester und active Componenten wurden negative Resultate erhalten. Die Diacetbernsteinsäure tritt in zwei isomeren Formen auf. Die beständige Form (α-Säure) entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester beim Verseifen mit kalter, concentrirter Natronlauge. Die unbeständige Form (β-Säure) kann

[1] Ber. 27, 1151—1167.

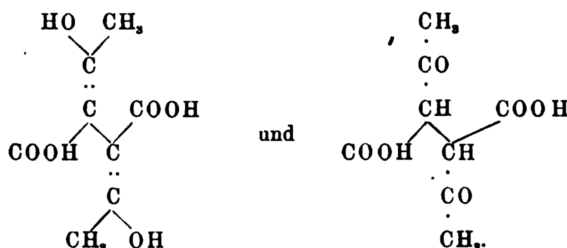
nur in Form der Salze und des Monolactons (*Isocarbopyrotritarsäure*) gefaſst werden. Der Ester dieses Monolactons (*Lacton der Diacetbernsteinestersäure*) entsteht beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters neben Furfuranderivaten und beim Verseifen desselben mit alkoholischem Kali. Sowohl α-Diacetbernsteinsäure als auch das Lacton der β-Säure werden durch concentrirte Schwefelsäure in *Carbopyrotritarsäure (Dimethylfurfurandicarbonsäure)* verwandelt. Durch Erhitzen mit Alkohol wird der Lactonsäureester der β-Säure in Diacetbernsteinsäureester zurückverwandelt. Das Lacton der β-Diacetbernsteinsäure läſst sich nicht in optisch-active Componenten spalten. Von allen genannten Producten liefert nur der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminen glatt Pyrrolderivate. Die β-Diacetbernsteinsäure besitzt sehr wahrscheinlich die Formel I, welche die Fähigkeit der Säure erklärt, spontan in das Monolacton, die Isocarbopyrotritarsäure (Formel II), überzugehen:




Die Umwandlung der Isocarbopyrotritarsäure in die Carbopyrotritarsäure (Formel III) in der Wärme ist so zu erklären, daſs die β-Diacetbernsteinsäure durch Schwefelsäure umgelagert wird in die γ-Configuration, welche leicht Carbopyrotritarsäure bilden kann:




Für die isomere beständige α-Diacetbernsteinsäure bleibt die Wahl zwischen den Formeln

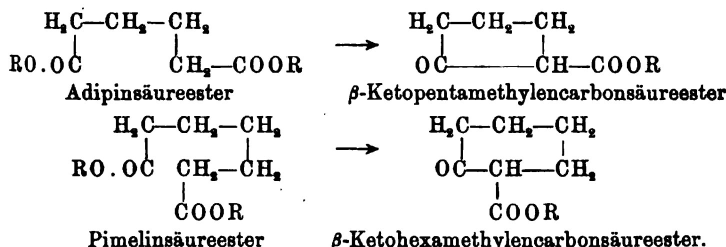



Im ersten Falle wäre sie mit der β-Säure stereoisomer, im zweiten structurisomer. Ueber die Configuration des Diacetbernsteinsäureesters läfst sich aus dem vorliegenden Material eine bestimmte Vorstellung mit Sicherheit nicht ableiten und sind die Versuche über den letzteren noch nicht abgeschlossen. — *Anhang. Isocarbopyrotritarsäureester* liefert mit reinem Brom bei 0° ein *Dibromsubstitutionsproduct*, $C_{10}H_{10}O_5Br_2$, welches aus Alkohol in Schuppen vom Schmelzp. 122° anschiefst. Rothe, rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,54) verwandelt den Ester in ein *Nitroderivat*, $C_{10}H_{11}O_7N$, vom Schmelzp. 58 bis 59°, welches auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Suspension des Esters entsteht. Diacetbernsteinsäureester liefert mit Salpetersäure oder mit salpetriger Säure eine alkaliunlösliche Verbindung $C_9H_{11}O_5N$ (farblose Säulen aus Alkohol), vom Schmelzp. 55°. Isocarbopyrotritarsäureester liefert beim Erwärmen mit essigsaurem Ammoniak in Eisessiglösung eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_4N$, vom Schmelzp. 220 bis 221°. Bei der Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak in der Kälte entsteht aus dem Ester die Verbindung $C_{10}H_{17}O_3N_3$, vom Schmelzp. 260° unter Zersetzung. Beide Ammoniakderivate zeigen die Fichtenspanreaction der Pyrrole nicht. Unsymmetrisches Diphenylhydrazin reagirt mit Isocarbopyrotritarsäureester unter Bildung einer Verbindung (Nadeln aus Alkohol oder Benzol) vom Schmelzp. 187°. *Min.*

W. Dieckmann. Zur Kenntnifs der Ringbildung aus Kohlenstoffketten [1]). — Der Verfasser hat die Ringbildung, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäure- und Malonsäureester eintritt, auch an höheren Homologen dieser Säuren verwirklicht. Bei der Einwirkung von Natrium (1 Mol.) auf Adipinsäureester (1 Mol.) unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol tritt bei etwa 120° heftige Reaction ein. Der entstandene *β-Ketopentamethylenmonocarbonsäureester* wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tief blau gefärbt, bildet ein leuchtend grünes

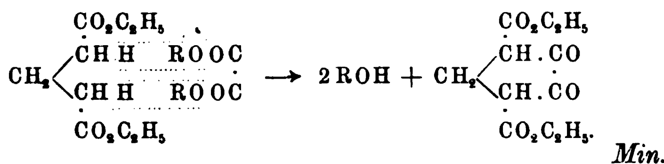
[1]) Ber. 27, 102—103.

*Kupfersalz* und wird durch verdünnte Schwefelsäure unter Kohlensäureabspaltung in dasselbe *Ketopentamethylen* übergeführt, das auch durch Destillation von adipinsaurem Kalk entsteht. In derselben Weise wird aus Pimelinsäureester der *β-Ketohexamethylenmonocarbonsäureester* erhalten. Die Reaction, welche unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol verläuft, wird durch die nachstehenden Formeln veranschaulicht:




Ueber das Verhalten anderer Homologen der Bernsteinsäure wird später berichtet werden. *S.*

W. Dieckmann. Ueber ein ringförmiges Analogon des Ketipinsäureesters [1]). — Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Glutarsäureester und Oxalester bei etwa 120° entsteht unter Abspaltung von Alkohol die Natriumverbindung des *(1 . 2) - Diketopentamethylen - 3 . 5 - dicarbonsäureesters.* Dieser Ester ist ein völliges Analogon des Ketipinsäureesters. Er ist in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in schwach gelblichen Nadeln, aus Aether und Chloroform in breiten Prismen. Schmelzp. 118°. Wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung bordeauxroth gefärbt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:




*Min.*

G. Daccomo. Ueber die chemische Function der Filixsäure [2]). — Verfasser hat seine Untersuchungen über die Constitution der *Filixsäure* [3]) weiter fortgeführt. Zur Vervollständigung der früher angegebenen Eigenschaften wird noch hinzugefügt, dafs die Filix-

[1]) Ber. 27, 965—966. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 511—523; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 555—562. — [3]) Ber. 21, 2962; JB. f. 1888, S. 2359 f.

säure sowohl die ammoniakalische Silberlösung als auch die Fehling'sche Lösung leicht reducirt; sie reagirt weiter mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin unter Bildung verschiedener, noch nicht näher untersuchter Producte. Ihre alkalische Lösung giebt mit Brom Bromoform, mit Jod Jodoform nebst anderen, sauren Producten. Obschon die Filixsäure in Aetzalkalien und in Alkalicarbonaten löslich ist, so reagirt doch ihre ätherische oder ihre Toluollösung mit metallischem Natrium auch in der Wärme gar nicht. Durch Schütteln der ätherischen Lösung der Säure mit wässeriger Kupferacetatlösung wurde ein *Kupfersalz* als amorpher Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung $C_{28}H_{30}O_{10}Cu$ der früher vom Verfasser für die Filixsäure angegebenen Formel entspricht. Auch die Analyse des *Ammoniumsalzes*, welches durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung der Säure dargestellt wurde, bestätigt dieselbe Formel. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wurde aus der Filixsäure hauptsächlich eine neue Säure von der Formel $C_{14}H_{16}O_6$ erhalten, welche ein amorphes, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver darstellt. Charakteristisch ist das Kaliumsalz, $C_{14}H_{15}O_6K$, welches krystallinisch und orangeroth gefärbt ist. Durch andere Oxydationsmittel, wie z. B. alkalisches Permanganat, Hypobromit oder rauchende Salpetersäure, gelangt Verfasser nur zu Buttersäure und einer zweibasischen Säure $C_5H_8O_4$, deren Formel und Eigenschaften mit denjenigen der Dimethylmalonsäure übereinstimmen. Auf Grund der leichten Spaltung der Filixsäure glaubt Verfasser, dafs dieselbe keinen aromatischen Kern enthält und dafs die von Grabowski beobachtete Bildung von Phloroglucin erst bei der Kalischmelze erfolgt. *Mio.*

---

## Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Carl Böttinger. Zur Darstellung der Glyoxylsäure [1]. — Die Bildung von Acetaldehyd und Ameisensäure bei dem Verfahren von Debus konnte Verfasser nicht bestätigen. Dagegen constatirte er die reichliche Bildung von Aethylnitrit. Verfasser modificirt die Debus'sche Vorschrift in folgender Weise. Je 100 ccm nicht über 5° warme Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. werden in 44 cm hohen Cylindern mit Hülfe einer Gay-Lussac'schen Bürette mit 27 ccm Wasser vorsichtig bedeckt, dann werden 50 ccm Alkohol

[1] Arch. Pharm. 232, 65—69.

(abs.) ebenso vorsichtig eingetragen. Wasser und Alkohol werden an dem Gefäfsrand niederfliefsen gelassen, was besonders leicht und ganz gefahrlos gelingt, wenn die Cylinder 7 cm vom oberen Rande ab ausgebuchtet sind. Die Cylinder werden mit Uhrgläsern bedeckt. An die Stelle der Einschnürung wird ein kleines Uhrglas gebracht, welches im Laufe der Operation hin und wieder mit etwas kaltem Alkohol bedeckt wird. Treten über der Flüssigkeit rothe Dämpfe auf, so beseitigt man sie, indem man an der Cylinderwand einen Tropfen Alkohol niederfliefsen läfst. Bezüglich der weiteren Verarbeitung vgl. Ann. Chem. **198**, 207. Die Säure vermag auch ein Salz von der Formel $(C_2H_3O_4)_2Ca + 2H_2O$ zu liefern. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht erstickend; sie liefert ein Oxim und ein Hydrazon. In dem beschriebenen Procefs entsteht neben Glyoxylsäure Glycolsäure. Die Kalksalze beider Säuren lassen sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen. Die Glyoxylsäure liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein klebriges, zähes Acetat, welches von kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, sehr allmählich in Glyoxylsäure und Essigsäure aufgespalten wird.

*Min.*

C. Böttinger. Zum Nachweise der Glyoxylsäure [1]. — Syrupöse Glyoxylsäure (1 Mol.) liefert beim Stehen mit Dimethylanilin (1 Mol.) und absolutem Alkohol im Dunkeln einen Krystallbrei, der sich in verdünnter Soda löst. Aus dieser Lösung werden von verdünnter Essigsäure weifse Nädelchen gefällt; wird die Substanz mit Wasser und Quecksilberchlorid gekocht, so entsteht eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit. — Vermischt man 1,1 g Resorcin, 0,5 g Glyoxylsäure mit soviel absolutem Alkohol, dafs beim Erwärmen im Wasserbade gerade Lösung erfolgt, vermischt man einen Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser und setzt vorsichtig Ammoniak zu, so entsteht zunächst eine tiefblaue Flüssigkeit, welche bei Vermehrung der Base scharlachroth wird; bei Verwendung von Natronlauge ist die Endfarbe kirschroth. — Setzt man Glyoxylsäure zur dunkelrothen Lösung von $\beta$-Amidoalizarin in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht unter Kohlendioxydentwickelung ein Condensationsproduct, das sich in Ammoniak tief violettroth löst. Werden zur Lösung von 0,3 g $\alpha$-Naphtylamin in 4 g absolutem Alkohol 0,3 g Glyoxylsäure gefügt, so färbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten braun und scheidet alsdann ein braun gefärbtes, krystallinisches Pulver aus. Dichloressigsäure liefert

[1]) Arch. Pharm. 232, 1—3.

mit Ammoniumsulfhydrat eine schwefelhaltige Säure, deren Bleisalz die Formel $(CHS.CO_2)_2Pb$ besitzt. Die Isolirung der freien Säure ist wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit derselben schwierig. Beim Behandeln des Salzes mit $H_2S$ oder $H_2SO_4$ erhält man neben Oxalsäure Schwefelkörper. Der in Aether lösliche Antheil derselben liefert einen flüssigen, penetrant knoblauchartig riechenden, bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigenden Aethyläther und mit Phenylhydrazin eine weifse, in Wasser schwer lösliche Verbindung. *Min.*

Carl Böttinger. Zur Kenntnifs der Glyoxylsäure [1]. — Verfasser konnte die Säure nicht wie Perkin krystallisirt gewinnen, da bei gewisser Concentration der Lösung Kohlendioxyd abgespalten wird. Das zur Isolirung der Glyoxylsäure benutzte Calciumsalz tritt bei zu starker Concentration der Lösung in gallertartigem Zustande auf; erst nach mehrtägigem Stehen trennt sich die Gallerte in ein schweres Pulver und eine verdünnte Salzlösung. Versuche, die Ausbeute an Glyoxylsäure zu erhöhen durch Behandlung der bei der Darstellung erhaltenen Glyoxylsäuremischung mit Zinn, blieben resultatlos. Die Säure reagirt mit Hydrazinsulfat energisch unter Kohlendioxydabspaltung, in der kalten, alkoholischen Säurelösung indefs löst sich das Hydrazinsulfat mit rothgelber Farbe langsam auf. Als Reactionsproduct der Säure mit Ammoniak wurde nur das Ammoniumcarbonat und Oxalat erhalten. Mit einem kalten Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine acetalartige Verbindung der Säure, eine farblose dicke Flüssigkeit von weinigem Geruch, die mit Calciumchlorid und Ammoniak einen weifsen Niederschlag giebt. Mit Sulfoharnstoff giebt die Säure einen rothen Körper, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalilauge zu scharlachfarbiger Flüssigkeit, in welcher mit Aluminiumsulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleiacetat farbige Niederschläge entstehen. Mit Dimethylanilin condensirt sich Glyoxylsäure zu *Tetramethyldiamidodiphenylessigsäure*; weifse Nädelchen, Schmelzp. 171°, färbt sich, an der Luft erhitzt, blau, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkalilösung. Die von freiem Ammoniak befreite ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat einen weifsgrünen Niederschlag; leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure. Oxydationsmittel färben die Lösung blau, mit Brom entsteht wahrscheinlich p-Bromdimethylanilin. Der *Methyläther*, feine, weifse Nadeln, Schmelzp. 68°, unlöslich in verdünntem Ammoniak, wird beim Kochen mit Ammoniak

[1] Arch. Pharm. 232, 549—557.

theilweise gespalten. *Glyoxylsäure* und *α-Naphtylamin* condensiren sich zu einem Körper $C_{12}H_9NO_2$, der Constitution nach der Anilinbrenztraubensäure entsprechend, hellbraunes Pulver, leicht löslich in Alkalilösung, schmilzt unter Zersetzung. *Glyoxylsäure* und *o-Toluidin* verbinden sich zu einem intensiv gelben Körper, löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in Alkalilösung. *Glyoxylsäure* und *m-Phenylendiaminchlorhydrat* geben eine fast schwarze Verbindung. Glyoxylsäure condensirt sich ferner mit Resorcin und Brenzcatechin, Pyrogallol und Phloroglucin, nicht aber mit Hydrochinon, Gallussäure, Salicylsäure. *Min.*

Carl Böttinger. Zur Kenntnifs der Glyoxylsäure. II. Condensation mit Phenolen[1]. — Verfasser beschreibt einige Körper, welche bei der Einwirkung der Glyoxylsäure auf verschiedene mehratomige Phenole entstehen. Sie bilden sich in mehreren Formen, wenn die Glyoxylsäure mit dem betreffenden Phenol gemeinsam in etwas Alkohol gelöst wird und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen bleibt. — *Resorcin und Glyoxylsäure. α-Diresorcinoessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_6$, ist das schwerer lösliche der beiden Condensationsproducte, die aus Resorcin und Glyoxylsäure entstehen. Es krystallisirt aus heifsem Eisessig in feinen, seideglänzenden Nadeln, beginnt sich bei 240° zu zersetzen, giebt mit verdünnter Natronlauge eine kirschrothe Lösung und löst sich in verdünnter Sodalösung mit blauer Farbe auf, welche rasch in Gelbroth übergeht. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine bei 138° schmelzende Di- oder Triacetylverbindung. *β-Diresorcinoessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_6 + 1^1/_2 H_2O$, findet sich in der wässerigen Mutterlauge der α-Verbindung, bildet eine fast farblose, spröde Masse und zeigt gegen Alkalien, Ammoniak und Soda das Verhalten der α-Säure. Mit Essigsäureanhydrid erhält man die Acetylverbindung der α-Säure. — *Gyloxylsäure und Brenzcatechin. β-Dipyrocatechinoessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_6$, bildet eine gelbliche, hygroskopische, in Wasser ungemein leicht lösliche, glasartige Masse. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen Niederschlag, mit Ammoniak einen weifsen, flockigen Niederschlag. Die Acetylverbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich. — *β-Dipyrogalloessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_8$, entsteht aus Pyrogallol und Glyoxylsäure beim Stehen in der Kälte, bildet eine sehr hygroskopische, durchsichtige, in Wasser zerfliefsliche, glasartige Masse und verliert bei 100° circa 15 Proc. Wasser (= 3 Mol.). Die *Triacetylverbindung* schmilzt bei 123°,

[1] Arch. Pharm. 232, 704—718.

ist in Aether und in kaltem Alkohol kaum, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. *Min.*

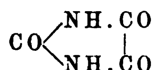
Carl Böttinger. Ueber Scharlachsäure, ein Thioharnstoffderivat der Glyoxylsäure [1]. — Glyoxylsäure verwandelt sich beim Zusammenreiben mit Sulfoharnstoff allmählich in eine rothe Masse, die, wenn man sie mit Alkohol und dann mit Aceton auskocht, sich in ein zinnoberrothes Pulver umwandelt. Dieser Körper, den Verfasser *Scharlachsäure*, $C_4H_6ON_4S_2$, nennt, ist fast unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton und Wasser, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Er zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und löst sich in Alkalien oder Ammoniak mit intensiv rother Farbe; die Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen und giebt mit Schwermetallsalzen intensiv gefärbte Niederschläge. Beim Kochen der alkalischen Lösung entweicht Ammoniak und spaltet sich Sulfoharnstoff ab. Wird die Lösung angesäuert, so entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und es scheidet sich ein gelber Körper ab, der sich beim Stehen in der Flüssigkeit in ein dichtes, rothes Pulver verwandelt. Der neue Körper löst sich in verdünnter Natronlauge zu einer fast farblosen Flüssigkeit. *Min.*

D. Vorländer. Ueber Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole [2]. — Von den neutralen Aethylen- und Methylenestern der zweibasischen Säuren sind bisher nur die folgenden bekannt und kaum Gegenstand einer näheren Untersuchung geworden: der aus Glycol und Phosgen entstehende *Kohlensäureäthylenester*, der Aethylen- und Methylenester der *Trithiokohlensäure* und der von Lourenço durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Glycol, von O. Davidoff aus bernsteinsaurem Silber und Aethylenbromid hergestellte neutrale *Bernsteinsäureäthylenester*. Vergleicht man die Constitutionsformeln, welche den neutralen Aethylenestern der einfachsten zweibasischen Säuren zukommen müfsten, so findet man die Zahl der ringschliefsenden Glieder als wesentlichen Unterschied. Bei dem Bernsteinsäureäthylenester kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Je nachdem der Ester von einer symmetrischen oder unsymmetrischen Bernsteinsäure abgeleitet wird, entsteht eine acht- oder fünfgliedrige Verbindung. Gegen die Bildung eines achtgliedrigen Ringes spricht die Unmöglichkeit, die Normal-Pimelinsäure in ein Anhydrid zu verwandeln. In manchen Fällen wird da, wo ein fünf- oder sechsgliedriger Ring nicht entstehen

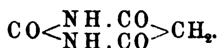
---

[1] Arch. Pharm. 232, 698—704. — [2] Ann. Chem. 280, 167—201.

kann, das Bestreben zur Verdoppelung bemerkbar. Während Kohlensäure (Phosgen) mit Harnstoff Carbonyldiharnstoff ($NH_2.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2$) und Bernsteinsäure (Succinylchlorid) Succinyldiharnstoff ($NH_2.CO.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$) liefern, geben Oxalsäure (mittelst Phosphortrichlorid) einen fünfgliedrigen Ring

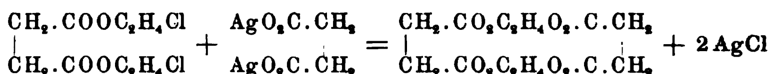


und Malonsäure (mittelst Phosphoroxychlorid) eine sechsgliedrige Verbindung:

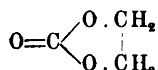


Man durfte erwarten, dafs — in Folge des verschieden gestalteten Ringes — die Bildung der Aethylenester mit der Constitution der Säure (bezw. ihrer Salze oder Chloride) im Zusammenhange stehen würde. Dadurch war es möglich, experimentell zu entscheiden, ob den Säuren des Bernsteinsäuretypus eine symmetrische oder unsymmetrische Constitution zuzuschreiben sei. Der symmetrische Bernsteinsäureäthylenester konnte aus dem Silbersalz, der andere aus Succinylchlorid darstellbar sein, wenn letzteres im Sinne der unsymmetrischen Formel in Reaction tritt. Auf dieselbe Weise wäre die Constitution der Fumar- und Maleïnsäure experimentell zu prüfen. Den unsymmetrischen Estern müfste man den Kohlensäureäthylenester wegen seiner fünfgliedrigen Structur, dem Succinylchlorid das Phosgen in Rücksicht der Stellung der Chloratome an einem Kohlenstoffatom zur Seite stellen. Während nun die Kohlensäure leicht einen flüchtigen monomolekularen Ester bildet, gelingt die Darstellung einer solchen Verbindung aus der Bernsteinsäure nicht. Es entsteht ein polymolekularer, auch im Vacuum nicht destillirbarer Ester, gleichgültig, ob man von dem Silbersalz oder dem Succinylchlorid ausgeht, oder ob man Glycol mit Bernsteinsäure erhitzt. Wenn dem Succinylchlorid die unsymmetrische Constitution zukäme, so wäre es bei dem allgemeinen Streben nach der Bildung von fünfgliedrigen Ringen unverständlich, warum es nicht einen monomolekularen fünfgliedrigen Aethylenester lieferte. Das verschiedene Verhalten bei der Aethylenesterbildung mufs daher auf die Constitution der Säuren oder ihrer Derivate zurückgeführt werden. Im Phosgen befinden sich die Chloratome an einem Kohlenstoffatom, im Succinylchlorid aber nicht. Der Unterschied wird erst offenbar, wenn die Chloratome durch Umsetzung gezwungen werden, einen ringförmigen Körper zu bilden. Es giebt zwei Arten von Aethylenestern: Mono-

molekulare Ester, deren Eigenschaften nicht wesentlich abweichen von denen anderer Ester; polymolekulare Ester, die nicht flüchtig und schwer krystallisirbar sind. Die unbekannten Aethylenester der Malon- und Oxalsäure aus den Silbersalzen darzustellen, ist nicht gelungen. Der aus Bernsteinsäure und Glycol erhaltene Aethylenester ist mit dem aus bernsteinsaurem Silber und Aethylenbromid hergestellten Ester identisch. Succinylchlorid und Glycol liefern in der Hauptsache chlorhaltige Ester, das *Aethylchloräthylsuccinat* und den *Bernsteinsäurebischloräthylester*, die von dem daneben entstehenden Aethylenester abdestillirt werden können. Die Molekulargewichtsbestimmungen führen zum doppelten Molekulargewicht, was mit grofser Wahrscheinlichkeit für einen *Dibernsteinsäurediäthylenester* spricht. Aus der Umsetzung zwischen bernsteinsaurem Silber und dem *Bischloräthylester*, wobei der bei 90° schmelzende, nicht destillirbare Aethylenester entsteht:



ergiebt sich, dafs auf keinen Fall das monomolekulare Aethylenderivat vorliegt. Der Kohlensäureäthylenester ist im Gegensatze zu dem Bernsteinsäureester eine leicht flüchtige, schön krystallisirende Verbindung. Aus der Molekulargewichtsbestimmung ergiebt sich das einfache Molekulargewicht:



Die Aethylenester der Fumar- und Maleïnsäure mufsten einerseits eine Prüfung der Structurverschiedenheit der Säuren ermöglichen, andererseits aber durch Reduction zu verschiedenen Derivaten der Bernsteinsäure führen. Fumarsaures Silber giebt mit Aethylenbromid einen krystallinischen Ester, maleïnsaures Silber ein zähes Gummi. Beide liefern bei der Reduction den polymolekularen Bernsteinsäureäthylenester. Es folgt daraus eine analoge Zusammensetzung für die Aethylenderivate der beiden Säuren und die Unmöglichkeit der verschiedenen Structur der beiden Säuren selbst. — *Bernsteinsäureäthylenester.* Der Ester wird erhalten aus bernsteinsaurem Silber und überschüssigem Aethylenbromid durch 16 stündiges Erhitzen auf 95° und folgendes 40 stündiges Erhitzen auf 100° in einer Ausbeute von 25 Proc. der Theorie. Durch sehr verdünnte Sodalösung und Auskochen mit 90 proc. Alkohol, welcher halogenhaltige Körper entfernt, wird der Ester gereinigt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper kleine, weifse

Krystalle, die bei 88 bis 90° schmelzen. Der Ester ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, nicht destillirbar und zersetzt sich bei hoher Temperatur, selbst beim Erhitzen im Vacuum, vollständig. Die aus Bernsteinsäure und Glycol hergestellte Verbindung ist mit dem Ester identisch. — Aus Succinylchlorid und Glycol, die zur Vermeidung einer anfänglich heftigen Reaction unter Kühlung vorsichtig auf einander geschichtet werden müssen, erhält man einen dicken Syrup, der in absolutem Alkohol gelöst nach 24 Stunden Bernsteinsäureäthylenester neben einem anderen ebenfalls krystallisirten chlorhaltigen Körper abscheidet. Aus der Mutterlauge wird durch Wasser ein dickes Oel ausgeschieden, das bei der Destillation zwei Fractionen und einen nicht destillirbaren Rückstand (Bernsteinsäureäthylenester) giebt. Die Fraction von 160 bis 190° (30 mm) liefert das *Aethylchloräthylsuccinat*, das bei 170 bis 172° (30 mm) siedet und das wahrscheinlich aus dem zugehörigen Chlorid bei der Behandlung mit Alkohol entstanden ist. Die zweite Fraction von 190 bis 230° enthält den *Bernsteinsäurebischloräthylester*. Siedep. 204 bis 205° (30 mm). Dieser Ester wird in guter Ausbeute auch aus Succinylchlorid und Aethylenchlorhydrin erhalten, wenn man die beiden unter Kühlung mischt und später zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Auch aus *Dinatriumglycolat* und Succinylchlorid (für welche der Verfasser geeignete Herstellungsweisen angiebt) wird durch Erwärmen in Benzollösung derselbe Aethylenester der Bernsteinsäure erhalten. — Heifses Benzoylchlorid und siedendes Essigsäureanhydrid waren ohne Wirkung auf den Bernsteinsäureäthylenester, ebenso Natrium- und Kaliumcarbonatlösung. Alkalilauge löst ihn in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen. Es entstehen bernsteinsaure Salze. Rauchende Salzsäure bewirkt leicht Lösung, Bromwasserstoff spaltet im Rohr bei 100° in Aethylenbromid und Bernsteinsäure. Concentrirtes wässeriges Ammoniak verwandelt den Ester allmählich in *Succinamid*. Anilin greift die Verbindung in der Siedehitze zunächst kaum an, schliefslich entstehen harzige Producte. Durch Zusammenschmelzen mit 2 Thln. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhält man *Succinylphenylhydrazid*. Durch Erwärmen mit gleichen Mengen Natriumäthylat auf 100° wird *Succinylbernsteinsäureäthylester* gebildet. — *Kohlensäureäthylenester*. Bei Einwirkung von Phosgen auf Glycol entstehen neben dem Ester gröfsere Mengen chlorhaltiger Oele, aber kein Körper von den Eigenschaften des bernsteinsauren Aethylens. 20 g Glycol werden in einer Kältemischung auf 23 ccm Phosgen geschichtet und bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden sich

selbst überlassen. Das Reactionsproduct geht zu Dreiviertel von 120 bis 225° über. Der von 160 bis 225° siedende Theil liefert, aus Aether wiederholt umkrystallisirt, chlorfreie, oft centimeterlange Prismen, die bei 39° schmelzen. Der Kohlensäureäthylenester siedet bei 238° (759 mm) oder 152° (30 mm). Mit Wasserdämpfen ist der Ester flüchtig. Er wird von rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr in Kohlensäure und Aethylenbromid gespalten. — *Fumarsäureäthylenester.* 33 g fumarsaures Silber und 32 g Aethylenbromid werden 24 Stunden auf 90 bis 95° und 20 Stunden auf 100° erhitzt, dann mit Chloroform der Rohester extrahirt und aus Alkohol und Chloroform umkrystallisirt. Schmelzp. 109 bis 110°. — Warme Natronlauge verwandelt den Ester allmählich in *fumarsaures Natron.* Barytwasser bildet bei mehrwöchigem Digeriren im geschlossenen Gefäſse bei 30 bis 40° *fumarsaures Baryum*, wässeriges Ammoniak in wenigen Tagen *Fumaramid.* Bromwasserstoffsäure zerlegt den Ester in Aethylenbromid und Fumarsäure bezw. *Monobrombernsteinsäure.* Brom wird von dem Ester in normaler Weise unter Bildung des *Aethylenesters* der *Dibrombernsteinsäure* addirt. — *Maleïnsäureäthylenester.* Die Umsetzung des Silbersalzes (33 g) mit Aethylenbromid (20 g) findet wie bei der Fumarsäure statt. Der Ester ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, durchsichtiges, sehr zähes Gummi, das in einer Kohlensäure-Aether-Kältemischung zu einem Glase erstarrt. Bei 100° wird die Verbindung flüssig, ist jedoch nicht destillirbar. — Concentrirtes Ammoniak bildet aus dem Ester *Fumaramid*, Bromwasserstoffsäure Aethylenbromid und Fumarsäure. Brom liefert einen bromirten Ester. — Die *Diphenylmaleïnsäure* liefert einen Aethylenester, der bei 112° schmilzt, jedoch schwierig zu reinigen ist. Der Maleïnsäureäthylenester lieſs sich (bei Anwendung kleiner Mengen und mit Chloroform oder Eisessig als Lösungsmittel) im Rohr bei 170° zwar nicht in den Fumarsäureäthylenester, aber doch in einen neuen Ester umlagern, der als Derivat der Fumarsäure zu betrachten ist, da er mit Barytwasser fumarsaures Baryum giebt. Sowohl der Fumar- wie der Maleïnsäureäthylenester lieſsen sich, in Eisessig gelöst, mit Natriumamalgam zu dem Bernsteinsäureäthylenester reduciren. — Aus dem *Aethylenbisbromacetat*, welches in geringen Mengen durch Einwirkung von Glycol auf überschüssiges *Bromacetylbromid* neben viel *Bromessigsäure-β-bromäthylester* entsteht, konnte durch Behandlung mit Silber oder Natrium der Bernsteinsäureäthylenester nicht erhalten werden. Auch aus Glycol und *Bernsteinsäureäthylester* wurde die Herstellung des Aethylenesters der

Bernsteinsäure vergeblich versucht. Es entsteht der bei 182 bis 183° (25 mm) siedende *Bernsteinsäureäthyloxäthylester*. Dagegen wird der Bernsteinsäureäthylenester erhalten aus *Bernsteinsäurebischloräthylester* durch Digeriren mit bernsteinsaurem Silber bei 100°. — Der *Bischloräthylester* der *Fumarsäure* entsteht beim Vermischen von *Fumarylchlorid* mit *Aethylenchlorhydrin*. Der Ester giebt bei Einwirkung von fumarsaurem Silber *Fumarsäureäthylenester*. *Fr.*

J. Guareschi [1]) stellt einer gegentheiligen Behauptung gegenüber fest, dafs die alte Angabe von Gay-Lussac (1831), wonach die krystallisirte *Oxalsäure* bei 98° schmilzt und bei 110° sich zu zersetzen anfängt, vollkommen richtig ist, mit der Mafsgabe, dafs der Schmelzpunkt neuerdings und auch von ihm (Guareschi) selbst etwas höher (101 bis 101,5°) gefunden wird. Die weitere Literatur über das Verhalten der Oxalsäure beim Erhitzen ist citirt. *S.*

Ch. Moureu. Wirkung des Thionylchlorids auf Oxalsäure und Ameisensäure [2]). — Während nach Auger *Thionylchlorid* auf freie *Oxalsäure* selbst beim Kochen nicht einwirkt, zersetzt es sich mit ihren Salzen. Am lebhaftesten ist die Einwirkung beim Silber- und Quecksilbersalz, welche man daher in viel Aether oder Benzol vertheilen mufs; in die an einem Rückflufskühler befindliche Mischung wird das Thionylchlorid langsam unter beständigem Schütteln eingetropft. Auch Bleioxalat erhitzt sich mit Thionylchlorid bis zum Sieden. Auf (entwässertes) Natriumoxalat wirkt letzteres dagegen erst bei 80° und auch dann unvollständig ein. Das Resultat der Zersetzung ist das betreffende Chlormetall neben Schwefligsäureanhydrid, Kohlenoxyd und Kohlensäure: $COOM-COOM + SOCl_2 = SO_2 + CO + CO_2 + 2\,MCl$. Oxalylchlorid wurde nicht gebildet. *Ameisensäure* zersetzt sich in freiem Zustande mit Thionylchlorid, und zwar bei Anwendung gleicher Moleküle ohne Hinterlassung eines Rückstandes, da die Producte gasförmig sind: $HCOOH + SOCl_2 = SO_2 + CO + 2\,HCl$. *S.*

E. Verson. Botrytis Bassiana und dessen krystallinische Producte [3]). — Verfasser hat bereits früher gezeigt, dafs die sogenannte Kalkschicht der Seidenraupe durch einen Pilz, Botrytis Bassiana, hervorgerufen wird. Die krystallinischen Ausscheidungen haben wahrscheinlich die Formel $MgC_2O_4 . 5\,(NH_4)_2C_2O_4 + 10\,H_2O$. Auf Gelatine bildet der Pilz reine Oxalsäure. Diese entsteht wahrscheinlich auch primär auf den lebenden Raupen und ver-

[1]) Ann. chim. farm. 19, 213. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1066—1067. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 860—867.

bindet sich sodann mit dem bei der Fäulnifs der todten Raupen entstehenden Ammoniak und mit etwas Magnesia. *Rh.*

Edv. Hjelt. Ueber die Kohlendioxydabspaltung bei den alkylsubstituirten Malonsäuren [1]). — Die Untersuchung bezweckte festzustellen, ob die Alkylsubstitution die Kohlensäureabspaltung der Malonsäure in ähnlicher Weise beeinflufst, wie die Wasserabspaltung bei der Lacton- und Anhydridbildung. Zu diesem Zwecke wurden je 0,5 g der Säuren in kleinen Destillationskölbchen mit Wasser enthaltenden Vorlagen in einem Oelbade 20 Minuten auf 145° erhitzt. Der Rückstand wurde in Wasser (event. mit etwas Alkohol) gelöst, der Inhalt der Vorlage dazu gefügt, auf 100 ccm gebracht und je 5 ccm mit $^{1}/_{100}$-norm. Barytwasser titrirt. Das Resultat war:

| Säure | Mol.-Gew. | Verbrauchte Cubikcentimeter Barytwasser | Zersetzte Menge der Säure in Proc. |
|---|---|---|---|
| Malonsäure . . . . . | 104 | 37,8 | 42,9 |
| Methylmalonsäure . . | 118 | 34,1 | 39,2 |
| Aethylmalonsäure . . | 132 | 29,9 | 42,5 |
| Propylmalonsäure . . | 146 | 26,6 | 44,9 |
| Isopropylmalonsäure . | 146 | 27,8 | 37,4 |
| Allylmalonsäure . . . | 144 | 23,7 | 63,4 |
| Benzylmalonsäure . . | 194 | 16,8 | 69,8 |

Die fragliche Einwirkung der Alkyle findet also *nicht* statt; die Beschleunigung der Reaction durch Allyl und Benzyl ist auf ihre mehr negative Natur zurückzuführen. *S.*

Ferdinand Blumenthal. Ueber Vorkommen und Bildung der Bernsteinsäure [2]). — Verfasser suchte festzustellen, ob die Bernsteinsäure ein ausschliefsliches Stoffwechselproduct von Mikroorganismen ist, oder ob sie auch, wie öfters behauptet wurde, den thierischen Zellen als normales Stoffwechselproduct zukommt. Die beste Methode zur Isolirung der Bernsteinsäure ist, in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von E. Salkowski, ihre Ueberführung in alkoholhaltigen Aether. Das von Rau („Die Bernsteinsäure als Product der alkoholischen Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten nebst Studien über quantitative Bestimmung derselben im Wein". München 1892) angegebene Verfahren ist quantitativ völlig unbrauchbar wegen der ganz unvollkommenen Fällbarkeit der Bernsteinsäure durch Baryumnitrat und Silbernitrat. Zur

[1]) Ber. 27, 1177–1178. — [2]) Virchow's Archiv 137, 539—568.

Reinigung der beim Verdunsten des Aetherauszuges erhaltenen Bernsteinsäure läfst sich kein generelles Verfahren angeben; dasselbe hängt jedesmal von den besonderen Umständen ab. Für Fäulnifsmischungen läfst sich mit Vortheil ein Verfahren der fractionirten Ansäuerung (zweckmäfsig mit Schwefelsäure) der mit Aether zu extrahirenden Flüssigkeit anwenden. Zur Erkennung der Bernsteinsäure benutzt Verfasser die von E. Salkowski („Prakticum der physiologischen und pathologischen Chemie", S. 303) angegebenen Reactionen, von denen besonders die zweite — Bildung stark reizender Dämpfe beim Erhitzen der Bernsteinsäure auf dem Platinblech — für dieselbe höchst charakteristisch ist. — Jedenfalls ist die Bernsteinsäure als ein Product der Lebensthätigkeit verschiedener Mikroorganismen anzusehen und kann durch diese sowohl aus Kohlehydraten sowie diesen nahestehenden Substanzen, als auch aus Eiweifs gebildet werden. In letzterem Falle hängt ihre Quantität von dem Alkaligehalt der Mischung ab. So lieferte Pferdefleisch bei einem Zusatz von Natriumcarbonat von 15 ccm der concentrirten Lösung auf 2 Liter Wasser ungefähr 2 Proc. seines Eiweifsgehaltes an Bernsteinsäure, während bei einer Steigerung des künstlichen Alkaligehaltes um das Vierfache nur noch der zehnte Theil Bernsteinsäure sich bildete. Man kann sich demgemäfs auch vorstellen, dafs die Mikroben, beeinflufst von dem Alkaligehalt des zu zersetzenden Materials, in dem einen Falle Toxine bilden, in dem anderen nicht. — In physiologisch frischem Zustande enthalten die Organe keine Bernsteinsäure. Wo sie sich in diesen findet, ist sie, im Gegensatz zu der Annahme von Gorup-Besanez[1]) als postmortales Product anzusehen; sie ist also kein Stoffwechselproduct der animalen Zellen, sondern der Mikroorganismen. Beim Stehen sauer gewordene und Monate lang aufbewahrte Milch enthält Bernsteinsäure. Bei der bacteriologischen Untersuchung derselben findet man unter anderen einen kurze Stäbchen bildenden Bacillus, der auf Gelatine runde, scharf abgegrenzte, verflüssigende Colonien bildet. Impft man Milch mit einer Cultur dieser Kurzstäbchen, die als die specifischen Bernsteinsäurebildner in der Milch anzusehen sind, aber bisher nicht weiter identificirt werden konnten, so bildet sich in derselben nach wenigen Tagen Bernsteinsäure. *Rh.*

H. Kirchhoff. Zur Kenntnifs der disubstituirten Bernsteinsäuren[2]). — Zur Darstellung von *Isodibrombernsteinsäuranhydrid* ist

[1]) Ann. Chem. 98, 28. — [2]) Daselbst 280, 207—215 (aus des Verfassers Dissertation, Halle 1889).

es nicht zweckmäſsig, wie Kekulé[1]) und Pictet[2]) vorschreiben, Maleïnsäureanhydrid für sich oder in Chloroform gelöst mit Brom auf 100° zu erwärmen, weil bei dieser Temperatur schon Bromwasserstoff abgespalten wird. In Chloroform gelöstes Maleïnsäureanhydrid absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge Brom. Am besten wird das Anhydrid mit der berechneten Menge Brom nur etwa bis zum Schmelzen (53°) erhitzt; nach kurzer Zeit ist das Brom verschwunden und ein farbloses Oel entstanden, das sofort einzuschmelzen ist, wenn man die Einwirkung der Feuchtigkeit vermeiden will. Die Angabe von Kekulé, daſs bei der Verbindung des Anhydrids mit Wasser nebst der Isosäure etwas *gewöhnliche Dibrombernsteinsäure* entstehe, wurde bestätigt gefunden (19 Proc.). Bei dieser Operation muſs das Anhydrid langsam in Eiswasser gegossen werden, weil schon bei 14° Abspaltung von HBr beginnt. Man zieht nach einigem Stehen mit Aether aus, der beim Verdunsten die *Isodibrombernsteinsäure* in klaren, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 160° hinterläſst. Wenig darüber zersetzt sie sich. Ihre Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Brommetall. Das *Calciumsalz*, $C_4H_2Br_2O_4Ca + 3H_2O$, wird durch Digeriren der Säurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Kalk gewonnen und krystallisirt aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Gruppen von kleinen, tafelförmigen Krystallen. Fumarsäure verbindet sich im directen Sonnenlichte sehr leicht mit Brom zu *Dibrombernsteinsäure.* Phosphorchlorid wirkte auf dem Wasserbade nicht auf letztere ein, bei stärkerem Erhitzen entstand nicht Dibrombernsteinsäureanhydrid, sondern Brommaleïnsäureanhydrid. Versuche, die Dibrombernsteinsäure nach Seekamp[3]) unter Zusatz von Uranoxyd im Sonnenlicht zu Brompropionsäure zu oxydiren, gelangen nicht, während Bernsteinsäure hierbei Propionsäure lieferte. — *Dichlorbernsteinsäure.* Fumarsäure verbindet sich leicht mit Chlor, wenn man sie mit wenig Wasser und flüssigem Chlor dem Sonnenlicht aussetzt. Zu diesem Zwecke bringt man in ein starkes Einschmelzrohr 10 g Fumarsäure und 5 g Eis und leitet unter Kühlung mit fester Kohlensäure und Aether einen raschen Chlorstrom ein, bis seine Menge (durch Gewichtszunahme oder aus dem Volumen zu bestimmen) etwa das Doppelte der berechneten beträgt. Das Rohr wird dann in der Kältemischung zugeschmolzen und vier Tage lang unter häufigem Umschütteln dem

---

[1]) JB. f. 1862, S. 307. — [2]) JB. f. 1880, S. 808. — [3]) Ann. Chem. **278**, 373—374; dieser JB., S. 1023.

directen Sonnenlichte ausgesetzt. Man kühlt nun die Röhre durch Eis und Kochsalz ab, läfst das überschüssige Chlor heraus und saugt den entstandenen weifsen Krystallbrei ab; der Rest wird aus dem Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Die *Dichlorbernsteinsäure*, $C_4H_4Cl_2O_4$, krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen, zweiseitig zugeschärften Prismen, die gegen 190° sintern und bei 215° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich in Wasser etwas leichter als Dibrombenzoësäure, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Salzsäurebildung. Die Salze wurden durch Digeriren der Säurelösung mit den Carbonaten in der Kälte dargestellt und im Vacuum verdunstet. *Strontiumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Sr + H_2O$, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt. *Calciumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Ca + 2H_2O$, undeutlich krystallisirte Krusten, in Wasser und Alkohol leicht löslich. *Baryumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Ba$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen, wird durch Alkohol gefällt. *Zinksalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Zn + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in Tafeln. *Silbersalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Ag_2$, unlöslicher amorpher Niederschlag, der sich am Licht rasch dunkel färbt und beim Erhitzen verpufft. *Kupfersalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Cu + 3H_2O$, mikroskopische Nadeln. *Cadmiumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Cd + 3H_2O$, sehr leicht lösliche, sternförmig gruppirte Nadeln, wird durch Alkohol gefällt. *Diäthylester*, $C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$, fällt aus der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung der Säure theilweise beim Stehen, vollständig durch Eingiefsen in eiskalte Sodalösung und wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser rein erhalten. Grofse glänzende Nadeln vom Schmelzp. 62°, etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. Er besitzt einen aromatischen Geruch, der beim Erwärmen stark hervortritt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. *Dimethylester*, $C_4H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$, wird wie der Aethylester bereitet. Aus kalter alkoholischer Lösung wird er durch Wasser als ein Oel gefällt, das auch bei längerem Stehen flüssig bleibt. Er krystallisirt aus Methylalkohol oder Aether in derben, vorzüglich ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 31,5 bis 32°. *S.*

B. van der Riet. Ueber gechlorte Bernsteinsäuren und Chlormaleïnsäure [1]). — Nach einer Beobachtung von Kirchhoff [2]) verbindet sich Maleïnsäureanhydrid mit flüssigem Chlor im Sonnen-

---

[1]) Ann. Chem. 280, 216—232 (aus der Inaug.-Dissertation, Halle 1893). — [2]) Inaug.-Dissertation (vgl. den vorigen Artikel).

lichte zu *Isodichlorbernsteinsäureanhydrid*, $C_4H_2Cl_2O_3$. Man operirt so, wie es im vorigen Artikel für Fumarsäure angegeben ist, jedoch ohne Wasser. Das Maleïnsäureanhydrid, dessen Darstellung aus Aepfelsäure und Phosphorchlorid näher beschrieben wird, wird durch Schmelzen und Eingiefsen in das gleiche Gewicht wasserfreien Aethers in die für die Reaction vortheilhafte feine Vertheilung gebracht. Schon nach einer Stunde ist eine homogene Flüssigkeit entstanden, welche bald schuppige Kryställchen auszuscheiden beginnt. Nach einer weiteren Stunde wird das Rohr geöffnet; nach dem Verdunsten des Chlors bleibt das Anhydrid als Masse perlmutterglänzender Schüppchen zurück, die, aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt, bei 95° schmelzen. Die Darstellung nach Michael[1]) aus Maleïnsäureanhydrid und einer Lösung von Chlor in Chlorkohlenstoff gelang nicht. Isodichlorbernsteinsäureanhydrid zieht begierig Wasser an und löst sich in Wasser unter Erwärmung. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bleibt *Isodichlorbernsteinsäure*, $C_4H_4Cl_2O_4$, in büschelförmigen, an den Enden wetzsteinartig verjüngten Nadeln zurück. Sie ist in Wasser äufserst löslich, krystallisirt aber daraus gut; sie sintert bei 165° und zersetzt sich bei 170°. Ihre Salze, welche meist mittelst der Carbonate dargestellt wurden, sind in Wasser sehr löslich. Das *Ammoniumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4(NH_4)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in grofsen (triklinen?) Prismen und wird bei 100° wasserfrei. *Calciumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4 + 2^1/_2 H_2O$, kleine, zu Büscheln vereinigte, durchscheinende Tafeln. Aeufserst leicht löslich, wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt. *Baryumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Ba + 7H_2O$, dicke, äufserst leicht lösliche Prismen. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung ein Salz mit $1H_2O$. *Strontiumsalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Sr + 7H_2O$, schöne rechtwinkelige Tafeln, viel weniger löslich in Wasser als die vorigen (in etwa 15 Thln.). *Bleisalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Pb + 3H_2O$, dicke Tafeln oder feine Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. *Kupfersalz*, $C_4H_2Cl_2O_4Cu + 2^1/_2 H_2O$, durchsichtige, wetzsteinartige, mitunter büschelig vereinigte blaue Krystalle, in Wasser leicht löslich. Der *Aethylester*, $C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$, wurde durch Erwärmen der Säure (5 g) mit Alkohol (4 g) und Schwefelsäure (0,5 g) bereitet und ist ein farbloses Oel von angenehm ätherischem Geruch. Ebenso der Methylester. — *Ungesättigte Säuren.* Nach einer Zusammenstellung der Literatur[2]) über Chlorfumarsäure

[1]) JB. f. 1892, S. 1775. — [2]) Bezüglich der neueren Angaben vgl. besonders Kauder, JB. f. 1885, S. 1364; Perkin, JB. f. 1888, S. 1830; Michael und Tissot, JB. f. 1892, S. 1775; Zincke, JB. f. 1893, S. 839.

und Chlormaleïnsäure theilt Verfasser bezüglich der *Chlorfumarsäure*[1]) mit, dafs er den vorhandenen Angaben nur wenig beizufügen habe. Sie bildet sehr kleine prismatische Krystallblättchen vom Schmelzp. 191,5 bis 192,5°. Das *saure Kaliumsalz* krystallisirt in wasserfreien asymmetrischen Prismen, die sich in Wasser nicht leicht lösen. Das *Baryumsalz* scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in Krusten aus, die aus sehr kleinen Prismen bestehen; es enthält 3 $H_2O$ und ist in heifsem Wasser ebenso schwer löslich wie in kaltem. *Chlormaleïnsäureanhydrid* wird am besten durch Erhitzen von Isodichlorbernsteinsäureanhydrid dargestellt: $C_4H_2Cl_2O_3 = C_4HClO_3 + HCl$. Letzteres wird in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse so lange über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und ein farbloses Oel im Halse zurückfliefst. Darauf destillirt man den bräunlich gewordenen Rückstand und destillirt das bei 190 bis 191° Uebergehende noch mehrmals. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Das Chlormaleïnsäureanhydrid ist ein farbloses, bei 194° siedendes Oel, das in einer Kältemischung zu einer paraffinartigen, bei etwa 0° schmelzenden Masse erstarrt; diese Form geht leicht in eine andere, harte Krystalle vom Schmelzp. 34,5°, über. Es löst sich in kaltem Wasser langsam, in heifsem momentan; die zum Syrup eingedampfte Lösung scheidet *Chlormaleïnsäure* in Krystallwarzen ab, die aus durchsichtigen Blättchen bestehen. Sie sintert bei 95° und schmilzt bei 108°, ist in Wasser äufserst leicht löslich, verbindet sich bei 100° oder im Sonnenlicht mit Brom und geht, mit Salzsäure eingedampft, in Chlorfumarsäure über. Das *saure Kaliumsalz* bildet grofse, glänzende, rhombische Prismen und ist viel löslicher als das der Chlorfumarsäure. Das *Baryumsalz*, $C_4HClO_4Ba + 2H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen in lockeren Krystallkrusten ab und verliert im Vacuumexsiccator oder bei 120° $1\frac{1}{2}H_2O$. Es ist in heifsem und kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Das *Strontiumsalz*, $C_4HClO_4Sr + 4\frac{1}{2}H_2O$, bildet sehr schöne silberglänzende Schuppen, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. Nach Michael geht die aus Fumarylchlorid erhaltene Dichlorbernsteinsäure bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff durch concentrirtes Alkali oder Kochen mit Wasser in Chlorfumarsäure über, während man nach der van 't Hoff-Wislicenus'schen Theorie Chlormaleïnsäure erwarten sollte. Seine Vermuthung, dafs dieser Widerspruch nur ein scheinbarer sei, indem die zuerst entstehende Chlormaleïnsäure unter dem Einflufs

[1]) Darstellung derselben s. weiter unten.

des Alkalis oder der abgespalteten Salzsäure sich umlagere, fand Verfasser bestätigt; bei vierstündigem Kochen von 4 g Dichlorbernsteinsäure — nach Kirchhoff [1]) bereitet — mit einer durch etwas Essigsäure neutral gemachten Lösung von 4 g Natriumacetat in 50 g Wasser wurden 2 g Chlormaleïnsäure, daneben etwas Chlorfumarsäure erhalten. — Chlormaleïnsäureanhydrid verbindet sich mit flüssigem Chlor im Sonnenlicht nur bei Gegenwart von Wasser (10 g auf 20 g Chlormaleïnsäure und 30 g Chlor). Bei 0° ist die Reaction in einigen Stunden beendigt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht neben Chlor auch viel Chlorwasserstoff. Der ölige Rückstand wird mit Aether geschüttelt, die Lösung bei niedriger Temperatur verdunstet. Der syrupöse Rückstand erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure langsam zu einer Krystallmasse, die aus *Trichlorbernsteinsäure*, $C_4H_3Cl_3O_4$, mit etwa 15 Proc. Wasser besteht. Auch über Phosphorpentoxyd wurden noch ca. 5 Proc. Wasser zurückgehalten. Die Säure zerfliefst selbst an ziemlich trockener Luft, die Lösung giebt mit salpetersaurer Lösung von Silbernitrat keine Fällung. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Ag- und Pb-Salzes äufserst leicht löslich und krystallisiren nicht gut, werden auch aus der Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Das *Silbersalz* zersetzt sich schnell unter Bräunung. Dagegen wird das *Anilinsalz*, $(C_6H_5NH_2)_2C_4H_3Cl_3O_4$, als krystallinischer, in Wasser und Alkohol nicht leicht löslicher Niederschlag durch Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung erhalten. Es läfst sich aus Alkohol umkrystallisiren und schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Ebenso wird das *Tolidinsalz*, $(C_6H_3 . CH_3 . NH_2)_2C_4H_3Cl_3O_4$, als krystallinisches Pulver erhalten, das 1 Mol. Krystallalkohol enthält. *S.*

M. Pusch. Ueber Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure [2]). — Die Widersprüche in den vorhandenen Angaben über beide Säuren, die überhaupt nur wenig untersucht sind, veranlafsten den Verfasser zu einer eingehenden Untersuchung. I. *Isobernsteinsäure.* Die von Byck [3]) und von Schmöger [4]) angegebenen Verfahren zur Darstellung der Säure liefern eine ungenügende Ausbeute.

---

[1]) Vgl. den vorigen Artikel. Es wurde beobachtet, dafs die Addition von Chlor zur Fumarsäure im Winter sehr langsam und unvollständig verläuft in Folge der geringen Intensität des Sonnenlichtes. Die Fumarsäure war nach Baeyer (JB. f. 1885, S. 1397) bereitet, jedoch bei etwas höherer Temperatur. Bei 150 bis 160° wird Aepfelsäure in sechs bis sieben Stunden entwässert; aus dem bräunlichen Rückstande erhält man farblose Fumarsäure durch Lösen in nicht ganz ausreichender Menge Sodalösung und Fällung des Filtrats mit concentrirter Salzsäure. — [2]) Arch. Pharm. 232, 186—221. — [3]) JB. f. 1870, S. 659. — [4]) JB. f. 1876, S. 539; f. 1881, S. 713.

Eine der theoretischen nahe kommende gab folgende Abänderung der v. Richter'schen[1]) Methode. Je 50 g α-Brompropionsäureester, 50 g Cyankalium (96- bis 98 proc.) und 50 ccm 50 Vol.-Proc. Alkohol werden 15 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt, dann mit Kalilauge (3 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Ester enthaltend) bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, mit Salzsäure neutralisirt und die Masse zur staubigen Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit rauchender Salzsäure stark angesäuert und mit Aether erschöpfend ausgeschüttelt. Die rohe Säure, eine braune krystallinische Masse, wird in Wasser gelöst, mit etwas Blei*acetat* versetzt und ohne zu filtriren mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die durch Eindampfen des Filtrats erhaltene Säure ist nur noch schwach gefärbt und wird durch Pressen zwischen Thontellern völlig weifs. Auch bei Anwendung von absolutem statt 50 proc. Alkohol wird Isobernsteinsäure erhalten und nicht Krestownikoff's[2]) Paracrylsäure. Die Isobernsteinsäure wird aus der wässerigen Lösung bei langsamer Verdunstung in dünnen Nadeln, aus einer Mischung von Aether mit etwas Benzol in dünnen, meist zu Gruppen vereinigten Täfelchen erhalten. Sie schmilzt bei 134° ohne Zersetzung und sublimirt schon unter 100° zwischen zwei Uhrgläsern in schönen mikroskopischen Tafeln. Sie löst sich bei 17° in 1,1 Thln. Wasser, ist auch in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, nur spurenweise in Benzol, selbst kochendem. Die Lösung der neutralen oder sauren Alkalisalze in 50 Thln. Wasser giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erhitzen alsbald einen Niederschlag, mit Eisenchlorid keinen. Bleiacetat giebt auch mit sehr verdünnten Lösungen der Säure einen käsigen, beim Erhitzen krystallinischen Niederschlag, Silbernitrat in concentrirten eine Trübung, erst mit Ammoniak einen Niederschlag. *Salze der Isobernsteinsäure.* Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_2H_4(COOK)_2 + H_2O$, wurde erst bei 130 bis 140° wasserfrei (nach Byck bei 100°). Ebenso verhielt sich das *neutrale Natriumsalz*, $C_2H_4(COONa)_2 + 2H_2O$. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_2H_4(COOH)(COONH_4) + H_2O$, bildet durchsichtige, gut entwickelte Krystalle, welche an der Luft schnell trübe werden. Das *Calciumsalz*, $C_2H_4(CO_2)_2Ca + H_2O$, wird sowohl durch Neutralisiren der Säure mit Kalk als (entgegen Byck) durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium von gleicher Zusammensetzung erhalten. Bei 200° wird es wasserfrei ohne sonstige Zersetzung.

---

[1]) JB. f. 1868, S. 518. — [2]) JB. f. 1877, S. 706.

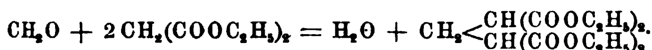
Das *Baryumsalz*, $C_2H_4(COO)_2Ba + 3H_2O$, verliert (entgegen Richter) im Exsiccator *mehr* als 1 Mol. $H_2O$. Das *Zinksalz*, $C_2H_4(COO)_2Zn + H_2O$, (aus heifser Lösung) ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich und selbst bei 150° noch unverändert. Das *Silbersalz* (s. oben) ist sehr lichtempfindlich. Das *Kupfersalz*, $C_2H_4(COO)_2Cu + 4H_2O$, wurde durch Verdunsten einer mit Kupferacetat versetzten neutralisirten Lösung von Isobernsteinsäure in kleinen blauen Krystallen erhalten, die bei 120° wasserfrei wurden; durch Lösen von basischem Kupfercarbonat in der wässerigen Lösung von Isobernsteinsäure entsteht dagegen ein basisches Salz. — II. *Isoäpfelsäure.* Die Darstellung derselben aus Monobromisobernsteinsäure geschah entweder nach Schmöger mittelst Silberoxyd oder vortheilhafter mit Baryt. Beim Kochen von Monobromisobernsteinsäure mit Barytwasser scheidet sich bereits ein Theil des schwer löslichen isoäpfelsauren Baryts aus, die Hauptmenge dann auf Zusatz von Alkohol; der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat in mäfsiger Wärme eingedampft, um Zerfall in Kohlensäure und Milchsäure zu vermeiden. Die Isoäpfelsäure schmolz bei 140° unter Aufbrausen. Im Uebrigen wurden die Angaben von Schmöger [1]) und Brunner [2]) bezüglich der freien Säure und des Silbersalzes, die des Ersteren bezüglich des Baryumsalzes im Wesentlichen bestätigt. Es wurde sodann versucht, die nach der Beschreibung ihrer Eigenschaften von der Isoäpfelsäure ganz abweichende *Methyltartronsäure* Böttinger's [3]) sowie die als Zwischenproduct bei ihrer Gewinnung angeblich entstehende *Oxäthylidensuccinaminsäure* [4]) darzustellen, jedoch ohne Erfolg. An Stelle der Methyltartronsäure wurde eine Säure erhalten, der die Formel $C_5H_6O_5$ zuzukommen scheint, und die von den bekannten Säuren dieser Formel verschieden ist. Sie enthält 1 Mol. $H_2O$ Wasser, welches schon im Exsiccator theilweise, bei 60 bis 70° vollständig entweicht. Sie schmilzt wasserhaltig bei 95°, wasserfrei bei 162° unter starker Gasentwickelung. Das in Wasser unlösliche *Baryumsalz*, $C_5H_4O_5Ba + 4H_2O$, und das *Silbersalz*, $C_5H_4O_5Ag_2 + 2H_2O$, verlieren das Wasser theilweise schon an der Luft, ersteres vollständig bei 180°. *S.*

E. Knoevenagel. Ueber eine Darstellungsweise der Glutarsäure [5]). — Ebenso wie Acetessigester condensirt sich auch Malonsäureester mit Aldehyden bei Gegenwart primärer oder secundärer

---

[1]) A. a. O. — [2]) JB. f. 1892, S. 1779. — [3]) JB. f. 1881, S. 711. — [4]) JB. f. 1881, S. 712. — [5]) Ber. 27, 2345—2346.

Amine. Hierauf ist folgende zusammen mit Paweck ausgearbeitete praktische *Darstellungsweise der Glutarsäure* begründet. 32 g Malonsäureester werden mit 8 g 40 proc. Formaldehydlösung vermischt und unter Kühlung 0,5 g Diäthylamin zugefügt. Nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erhitzt man noch einige Stunden auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaction:



$$CH_2O + 2\,CH_2(COOC_2H_5)_2 = H_2O + CH_2<{CH(COOC_2H_5)_2 \atop CH(COOC_2H_5)_2}.$$

Nach Entfernung des Wassers wird im Vacuum destillirt und so 30 g *Methylendimalonsäureester* erhalten. Durch Fractioniren gereinigt, siedet er bei 197 bis 198° (15 mm). Zur Ueberführung in *Glutarsäure* werden je 10 g des Esters mit 20 g mäfsig verdünnter Salzsäure sechs Stunden unter Rückflufs erhitzt, dann zur Trockne verdampft und die hinterbleibende Säure bei 10 mm Druck zwischen 185 bis 195° überdestillirt. Aus Benzol krystallisirt, schmilzt sie bei 97 bis 98°. Gesammtausbeute 9 g. *S.*

W. Goodwin und W. H. Perkin jun. β-β-Dimethylglutarsäure [1]). — *Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C{=}CH{-}COOH$, wird leicht bereitet durch Kochen von α-Bromvaleriansäurester mit alkoholischem Kali [2]). Sie krystallisirt aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 69° und verbindet sich leicht mit Bromdampf zu *α-β-Dibromvaleriansäure*, $(CH_3)_2CBr{-}CHBr.COOH$, die bei 108 bis 110° schmilzt. *Dimethylacrylsäureester* (Siedep. 155°) wird durch Digestion mit Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung in *Dimethylpropantricarbonsäureester* verwandelt: $CO_2C_2H_5{-}CH{=}C(CH_3)_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = CO_2C_2H_5{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$. Derselbe siedet unter Zersetzung bei 203° (60 mm) und liefert bei der Hydrolyse *Dimethylpropantricarbonsäure*, welche aus Wasser in farblosen, bei 175° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei 200° zerfällt sie in Kohlensäure und *β-β-Dimethylglutarsäure*, $COOH{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}COOH$. Diese Säure krystallisirt aus Wasser in Tafeln vom Schmelzp. 100°; beim Digeriren mit Essigsäureanhydrid giebt sie das *Anhydrid*:



$$(CH_3)_2C<{CH_2{-}CO \atop CH_2{-}CO}>O,$$

das bei 124° schmilzt, also höher als die Säure (ähnlich der Camphersäure, zu der sie wahrscheinlich in naher Beziehung steht). *S.*

J. Kitzing. Neue Darstellungsweise der $\alpha_1$-$\alpha_2$-Dimethyl-

[1]) Chem. News 69, 202—203. — [2]) Duvillier, JB. f. 1879, S. 644.

adipinsäure[1]). — Kocht man Aethylenbromid mit Natriummethylmalonsäureester und Benzol oder besser Toluol als Verdünnungsmittel[2]) 50 bis 60 Stunden lang, bringt das abgeschiedene Bromnatrium durch Wasserzusatz in Lösung und destillirt die abgehobene Flüssigkeit zuerst bei gewöhnlichem, dann bei stark vermindertem Druck, so werden bis 70 Proc. der Theorie an *$\alpha_1$-$\alpha_2$-Dimethyldicarboxyadipinsäureester* gewonnen: $2\,CH_3-CNa(COOC_2H_5)_2 + BrCH_2-CH_2Br = 2\,NaBr + (CO_2C_2H_5)_2-C(CH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$. Derselbe krystallisirt aus siedendem Petroleumhexan in wohl ausgebildeten (monoklinen?) Krystallen, die bei 53 bis 53,5° schmelzen, sich in kaltem Alkohol und Aether, in Kohlenwasserstoffen nur in der Wärme leicht lösen. Er wird durch zweistündiges Stehen mit 30procentiger alkoholischer Kalilösung verseift. Die entsprechende Säure wird nach Verdunsten des Alkohols durch Neutralisiren mit Salpetersäure, Fällen mit Bleinitrat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff als krystallinische Masse gewonnen, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wird. Die *$\alpha_1$-$\alpha_2$-Dimethyldicarboxyadipinsäure*, $(COOH)_2=C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)=(COOH)_2$, zerfällt gegen 200° in Kohlensäure und *Dimethyladipinsäure*, welche aus heifsem Wasser mit Kohlezusatz auskrystallisirt, farblose prismatische Kryställchen vom Schmelzp. 140,5 bis 141,5° bildet[3]). Die Mutterlauge enthält eine leicht lösliche, bei 75 bis 76,5° schmelzende Säure, welche mit Zelinsky's[3]) Säure vom Schmelzp. 74 bis 76° identisch ist. *S.*

F. St. Kipping. Dimethylpimelinsäure[4]). — Kipping und Mackenzie[5]) hatten durch Verseifung von Dimethyldiacetylpimelinsäureester eine *$\alpha$-$\alpha'$-Dimethylpimelinsäure* vom Schmelzp. 80 bis 81° erhalten. Die zur selben Zeit von Perkin und Prentice[6]) dargestellte Dimethylpimelinsäure schmolz dagegen bei 74 bis 76°, obwohl sie zweifellos dieselbe Structur hat, und die von Zelinsky[7]) erhaltene bei 71 bis 73°. Um diese Abweichungen aufzuklären, hat Kipping seine Säure nochmals untersucht. Es gelang wieder die Isolirung der bei 80 bis 81° schmelzenden Säure, aus den niedriger (55 bis 70°) schmelzenden Antheilen war dagegen durch fractionirte Krystallisation keine bestimmte Form zu erhalten. Dies gelang jedoch durch Ueberführung der genannten Antheile in das *Anilid*, $C_6H_5NH-CO-CH(CH_3)-[CH_2]_3-CH(CH_3)CO-NHC_6H_5$,

[1]) Ber. 27, 1578—1580. — [2]) Beim Verdünnen mit Aethyl- oder Amylalkohol oder Aether ist die Ausbeute sehr klein. — [3]) JB. f. 1891, S. 1779. — [4]) Chem. News 70, 286—287. — [5]) JB. f. 1891, S. 1804. — [6]) JB. f. 1891, S. 1783 (Tabelle). — [7]) JB. f. 1891, S. 1778.

mittelst successiver Behandlung mit Phosphorchlorid und Anilin. Durch fractionirte Krystallisation desselben wurde ein bei 183 bis 184° und ein bei 154 bis 155° schmelzender Theil erhalten; ersterer gab bei der Zersetzung die bei 80 bis 81° schmelzende Dimethylpimelinsäure, letzterer eine stereoisomere, bei 74,5 bis 75° schmelzende Säure. Mit letzterer ist die Säure von Perkin und Prentice wahrscheinlich identisch, während die Natur der Zelinsky'schen unsicher bleibt. *S.*

A. W. Crofsley und W. H. Perkin jun. Substituirte Pimelinsäuren[1]). — Nach dem Princip der Darstellung symmetrisch disubstituirter Pimelinsäuren von Perkin und Prentice[2]) haben die Verfasser nach etwas abgeänderter Methode monosubstituirte und unsymmetrisch disubstituirte Pimelinsäuren erhalten. Zur Darstellung von *Aethylpimelinsäure*, $COOH-CH(C_2H_5)[CH_2]_3-CH_2-COOH$, wurde vom Trimethylenchlorobromid ($\omega$-$\omega_1$-Chlorbrompropan), $CH_2Br-CH_2-CH_2Cl$, ausgegangen[3]) und dieses durch Behandlung mit Natriumäthylat und Aethylmalonsäureester in alkoholischer Lösung in $\omega$-*Chlorpropyläthylmalonsäureester* übergeführt gemäfs der Gleichung: $(COOC_2H_5)_2CNa.C_2H_5 + CH_2Br-CH_2-CH_2Cl = (COOC_2H_5)_2C(C_2H_5)CH_2-CH_2-CH_2Cl + NaBr$. Das rohe Product wurde darauf mittelst Natriumäthylat und Malonsäureester in *Aethylpentantetracarbonsäureester*, ein bei 270 bis 275° (75 mm) übergehendes Oel verwandelt: $(COOC_2H_5)_2.C(C_2H_5)-[CH_2]_3Cl + CHNa(COOC_2H_5)_2 = (COOC_2H_5)_2C(C_2H_5)-[CH_2]_3-CH(COOC_2H_5)_2 + NaCl$. Durch Verseifung des Esters und Erhitzen der freien Tetracarbonsäure auf 200° wurde dann *Aethylpimelinsäure*, $(COOH)-CH(C_2H_5)-[CH_2]_3-CH_2-COOH$, erhalten, die durch Ueberführung in den Aethylester und abermalige Verseifung gereinigt wurde. Sie ist ein nicht krystallisirbares Oel vom Siedep. 260 bis 265° (82 mm). Ihr *Aethylester*, $C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch, bei 198 bis 200° (83 mm) siedend. Das *Anilid*, $C_9H_{14}O_2(NHC_6H_5)_2$, wurde erhalten durch 20 stündiges Digeriren der Säure mit 4 Vol. Anilin am Rückflufskühler, Aufnehmen in Aether, Waschen der Lösung mit verdünnter Salzsäure, Trocknen und Verdunsten. Der ölige Aetherrückstand erstarrte allmählich im Vacuumexsiccator; durch mehrmaliges Krystallisiren aus Benzol wurde das Anilid als farbloses, undeutlich krystal-

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 987—995. — [2]) JB. f. 1891, S. 1780. — [3]) Die ersten Versuche wurden mit Trimethylenbromid angestellt und führten merklich zu demselben Ergebnifs.

'inisches Pulver vom Schmelzp. 145° erhalten, leicht löslich in heifsem Benzol, Alkohol und Chloroform, wenig in Petroläther. Zur Gewinnung von *Aethylmethylpimelinsäure* wurde Chloromethoxypropan [1]) durch Digeriren mit Natriummethylat und Aethylmalonsäureester in methylalkoholischer Lösung in *Methoxypropyläthylmalonsäuremethylester*, $CH_3O-[CH_2]_3-C(C_2H_5)(COOCH_3)_2$, übergeführt, dieser Ester verseift und die so erhaltene Säure in Kohlensäure und *Methoxypropyläthylessigsäure*, $CH_3O-[CH_2]_3-CH(C_2H_5)COOH$, gespalten. Letztere, ein farbloses, nicht krystallisirbares, bei etwa 250° siedendes Oel, wurde durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° in *Brompropyläthylessigsäure* übergeführt, deren in gewöhnlicher Weise dargestellter Aethylester dann mit Natriumäthylat und Malonsäureester in *Aethylmethylpentatricarbonsäureester* (Siedep. 227 bis 230° bei 60 mm Druck) verwandelt wurde: $(COOC_2H_5)_2CNaCH_3 + CH_2Br-CH_2-CH_2-CH(C_2H_5)COOC_2H_5 = (COOC_2H_5)_2C(CH_3)-[CH_2]_3-CH(C_2H_5)COOC_2H_5 + NaBr$. Die aus diesem Ester durch Verseifung erhaltene Säure wird endlich bei 200° in Kohlensäure und *Aethylmethylpimelinsäure*, $COOH-CH(CH_3)-[CH_2]_3-CH(C_2H_5)-COOH$ (Siedep. 265 bis 270° bei 80 mm Druck), gespalten. Die flüssige Säure schied erst nach vier Monaten Krystalle ab, die nach dem Absaugen der Mutterlauge und wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser grofse durchsichtige, glänzende Prismen vom Schmelzp. 78° bildete. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, aus heifsem scheidet sie sich beim Abkühlen zuerst ölig aus. Es hat den Anschein, als ob die Mutterlauge der Säure eine stereoisomere Form enthält, doch konnte dieselbe nicht isolirt werden. Das *Silbersalz*, ein weifser Niederschlag, entsprach der Formel $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$.
*S.*

F. Anderlini. Ueber die Anhydride der Korksäure, Azelaïnsäure und Sebacinsäure [2]). — Die Angabe der Handbücher [3]), dafs diese Säuren unzersetzt destillirbar seien, ist irrig: ein Theil zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid, welche sich in der Vorlage theilweise wieder vereinigen. Um letzteres möglichst zu verhindern, wurde zwischen die Vorlage und die zum Evacuiren dienende Wasserluftpumpe ein Gefäfs mit breitem Boden eingeschaltet, welches eine Schicht Schwefelsäure enthält, um die Wasserdämpfe möglichst zu entfernen. Wird dann das Destillat pulverisirt und mit Wasser erwärmt, so scheidet sich am Boden

[1]) Chem. Soc. J. 65, 596. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 474—477; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 393. — [3]) z. B. Beilstein, 3. Aufl., I, 680, 684.

eine ölige Schicht des Anhydrids aus, die nach der Trennung von der wässerigen Lösung beim Erkalten erstarrt. Für die *Darstellung* der Anhydride ist es vortheilhafter, die Säuren mit dem sieben- bis achtfachen Gewicht Acetylchlorid unter Rückflufs bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung zu erwärmen, was acht bis zehn Stunden erfordert. Da die Dämpfe des Acetylchlorids Kork und Gummi angreifen, wodurch das Product verunreinigt werden würde, benutzt man hierzu einen Kolben mit etwa 1 m langem Halse, der von dem äufseren Rohr eines Kühlers umgeben ist. Das Product wird dann in eine Retorte gebracht, das Acetylchlorid aus dem Wasser-, zuletzt Oelbade bei 130 bis 140° abdestillirt, der Rückstand in kochendem Benzol gelöst, die Lösung mit Petroleumäther (Siedep. 40 bis 60°) gefällt. Der über Kali vollständig getrocknete und von kleinen Mengen von Chlorverbindungen gereinigte Niederschlag wird dann wiederholt in lauwarmem (für Azelaïnsäureanhydrid kaltem) Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt. Hierdurch werden die in Benzol schwer löslichen unveränderten Säuren und sonstige Verunreinigungen entfernt. Das so erhaltene *Korksäureanhydrid*, $C_8H_{12}O_3$, bildet ein krystallinisches weifses Pulver vom Schmelzp. 62 bis 63°, in Benzol zu gleichen Theilen löslich. Unter siedendem Wasser schmilzt es und löst sich darin schwierig; die Lösung enthält dann Korksäure. Beim Erhitzen im Röhrchen destillirt es unter partieller Zersetzung. Das *Azelaïnsäureanhydrid*, $C_9H_{14}O_3$, schmilzt bei 52 bis 53°, ist in Benzol noch leichter löslich als das vorige und verhält sich im Uebrigen ebenso. Das *Sebacinsäureanhydrid* ist bereits von Auger [1]) durch Zersetzung von sebacinsaurem Natron mit Sebacinsäurechlorid erhalten. Vortheilhafter wird auch dieses Anhydrid mittelst Acetylchlorid dargestellt. Es schmilzt bei 78 bis 79°, ist in Benzol leicht, in Aether wenig löslich, in Petroleumäther unlöslich. S.

Max Weger. Ueber Brom- und Oxysebacinsäuren [2]). — Durch Erhitzen von Sebacinsäure mit Brom im geschlossenen Rohre haben Claus und Steinkauler eine Dibromsebacinsäure vom Schmelzp. 115° dargestellt. Beim Kochen des Natriumsalzes derselben mit Wasser soll eine Oxysebacinsäure, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$, vom Schmelzp. 143° entstehen; das Silbersalz soll unter gleichen Verhältnissen eine Dioxysebacinsäure vom Schmelzp. 130° liefern. Auwers und Bernhardi haben nach der Volhard'schen Bromirungsmethode eine Dibromsebacinsäure vom Schmelzp. 117,5 bis 119° dargestellt. Verfasser ist zur *Dibromsebacinsäure* gelangt

[1]) JB. f. 1891, S. 1585. — [2]) Ber. 27, 1210—1218.

durch Bromirung der Sebacinsäure mit 1 Thl. Phosphortribromür und 2,2 Thln. trockenem Brom, indem er die Substanzen zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade auf einander wirken liefs. Das Rohproduct wurde zunächst in Sodalösung gelöst und dann durch fractionirte Fällung mit Salzsäure gereinigt. Die ersten Fractionen waren ölig, die weiteren krystallinisch und enthielten die der Dibromsebacinsäure entsprechende Brommenge. Auch durch Behandeln des Rohproductes mit kaltem Benzol konnte eine theilweise Reinigung erzielt werden. Die so erhaltenen krystallinischen Antheile wurden dann weiter durch fractionirte Fällung aus ätherischer Lösung durch Petroläther gereinigt. Dadurch wurde schliefslich eine Säure erhalten, die nach Umkrystallisiren ihres *Calciumsalzes* aus Wasser und der wieder abgeschiedenen Säure aus Benzol einen Schmelzp. von 136° besafs und reine *Dibromsebacinsäure* darstellte. Da aus den niedriger schmelzenden Fractionen der Petrolätherfällung durch weitere Reinigung die gleiche Säure hergestellt werden kann, dürfte eine isomere Säure bei der Reaction nicht entstehen, der niedrigere Schmelzpunkt vielmehr nur durch Verunreinigungen bedingt sein. Die öligen Antheile der Rohsäure waren ärmer an Brom, wie die krystallinischen; es gelang nicht, aus ihnen einen einheitlichen Körper herzustellen. Sie enthalten jedoch, wie ihre Ueberführbarkeit in Monoxysebacinsäure beweist, *Monobromsebacinsäure*. Auch eine *Tetrabromsebacinsäure* wurde dargestellt, und zwar durch mehrtägiges Erwärmen von Sebacinsäure mit Bromphosphor und Brom. Sie liefert ein schwer lösliches *Natriumsalz*, aus dem nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die reine, in Blättchen krystallisirende Säure vom Schmelzp. 165° erhalten werden kann. Eine *Tribromsebacinsäure* wurde nicht gefunden. Beim Kochen des neutralen Natriumsalzes der Dibromsebacinsäure entsteht *Dioxysebacinsäure*, die nach dem Ausschütteln mit Aether über das Natrium- und Zink- oder Kupfersalz, welch letztere mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, in reinem Zustande in Form blumenkohlartiger Krusten vom Schmelzp. 124° erhalten werden kann. Die von Claus beschriebene Oxysebacinsäure (Schmelzp. 143°) konnte Verfasser nicht erhalten, dagegen gelangte er zu einer *Monoxysebacinsäure*, $[C_{10}H_{17}(OH)O_4]$, durch Kochen des Natronsalzes des öligen Antheiles von dem Bromirungsproduct der Sebacinsäure. Er erhielt zunächst die Säure in Oelform, später aus der ausgeätherten wässerigen Lösung derselben auch krystallinisch (Schmelzp. 116°). Um Aufschlufs über die Constitution der Oxysäuren zu erhalten, wurden dieselben mit Salpetersäure gekocht. Die beim Eindampfen

zurückbleibenden Krystallmassen konnten in eine in kaltem Wasser schwer lösliche und in eine leicht lösliche Fraction zerlegt werden. Dabei lieferte Dioxysebacinsäure: *Adipinsäure* und *Oxalsäure*; krystallinische und ölförmige Monoxysebacinsäure: *Korksäure und Oxalsäure.* Danach sind die dargestellten Oxysäuren sämmtlich α-Oxysäuren, die sich bei der Oxydation mit Salpetersäure zwischen dem β- und γ-ständigen Kohlenstoffatom spalten. *Smdt.*

---

## Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

S. Tanatar. Ueber das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen[1]). — Der Verfasser hatte früher[2]) angegeben, daſs die Bildung von *Aepfelsäure* beim Erhitzen von *Maleïnsäure* mit Benzol zweifelhaft sei, Skraup[3]) dagegen auf dieselbe Art bei 205° 20 Proc. Maleïnsäureanhydrid, daneben Fumarsäure und 3 Proc. Aepfelsäure erhalten. Verfasser zeigt, daſs die von Skraup angewendete Trennungsmethode mittelst der Kupfersalze an dem Uebelstande leidet, dass das an sich wenig lösliche maleïnsaure Kupfer bei Gegenwart von äpfelsaurem Kupfer sehr viel leichter löslich ist und fälschlich für letzteres gehalten werden kann. Weitere Versuche, die im Einzelnen aus dem Original ersehen werden müssen, führten ihn dann zu der Schluſsfolgerung, daſs beim Erhitzen von Maleïnsäure mit oder ohne Benzol in zugeschmolzenen Röhren Aepfelsäure und Maleïnsäureanhydrid nur als secundäre Producte auftreten und zwar in um so gröſserer Menge, je länger das Erhitzen dauert, und relativ mehr bei niederer Temperatur (120 bis 140°) als bei höherer. Bei 180 bis 190° entsteht aus trockener Maleïnsäure gar keine Aepfelsäure. Das primäre Product, welches unmittelbar aus Maleïnsäure entsteht, ist in allen Fällen *Fumarsäure*, von der bis zu 41 Proc. der Maleïnsäuren erhalten wurden. *S.*

R. Franz. Ueber die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure[4]). — Nach dem Vorgange von Skraup[5]), der nachwies, daſs die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure in vielen Fällen eine Folge der katalytischen Wirkung nebenher verlaufender Processe sei, untersuchte Verfasser das Verhalten der *Citraconsäure* unter demselben Gesichtspunkte. Da Delisle[6])

---

[1]) Ber. 27, 1365—1368. — [2]) JB. f. 1893, S. 757. — [3]) Daselbst, S. 758. — [4]) Monatsh. Chem. 15, 209—227. — [5]) JB. f. 1891, S. 106. — [6]) JB. f. 1892, S. 1800.

bereits fand, dafs durch die Einwirkung von Alkalien bis zu 70 Proc. Citraconsäure in Mesaconsäure übergeführt werden können, beschränkte sich Verfasser auf die Untersuchung der Einwirkung des Wassers, verschiedener Säuren, auf die Zerlegung von Salzen der Citraconsäure und auf die gleichzeitige Einwirkung von $H_2S$ und $SO_2$. Die zu den Versuchen nothwendige Citracon- und Itaconsäure wurde nach den Angaben Fittig's[1]), die Mesaconsäure nach den durch Fittig modificirten Angaben Gottlieb's[2]) dargestellt. Um die Arbeit quantitativ zu verfolgen, mufste eine Trennungsmethode der drei Säuren gefunden werden. Im Hinblick auf die Literaturangaben, dafs Citraconsäure zum Unterschiede von ihren Isomeren mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, wurde in einer gröfseren, genau beschriebenen Versuchsreihe die Destillation der drei Isomeren im Dampfstrome quantitativ verfolgt. Dabei ergab sich, dafs eine quantitative Trennung auf diesem Wege unmöglich ist, da nicht nur auch Itacon- und Mesaconsäure in erheblichen Mengen mit Wasserdampf flüchtig sind, sondern auch die Citraconsäure nicht vollständig übergetrieben werden kann, da sie offenbar bei der Destillation theilweise umgewandelt wird. Geeigneter erwies sich ein Trennungsverfahren durch Ausschütteln mit Aether. Zwar sind auch alle drei Säuren, und zwar im entgegengesetzten Sinne wie in Wasser, in Aether löslich; jedoch ergab sich, dafs bei gleichzeitiger Anwesenheit von Citracon- und Mesaconsäure in wässeriger Lösung fast nur die letztere in den Aether übergeht. Diese Beobachtung, in einigen mehrfach modificirten Methoden zur Anwendung gebracht, führte zu der Erkenntnifs, „dafs sich die bei Reactionen aus Citraconsäure event. entstandene Mesaconsäure in einfacher Weise nicht scharf bestimmen läfst; doch ermöglicht dieses Trennungsverfahren immerhin eine Schätzung bei mehreren in sonst gleicher Weise ausgeführten Versuchen". — *Umwandlung von Citraconsäure durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre.* Beim Erhitzen einer Citraconsäurelösung im geschlossenen Rohre auf 120° erfolgt eine theilweise Umwandlung in Itaconsäure, bei 180 bis 200° hingegen in Mesaconsäure. Auch bei der mittleren Temperatur von 150° war keine andere Reaction als die der Bildung von Itaconsäure, insbesondere keine Lactonbildung nachzuweisen, welche durch intermediäre Bildung von Oxybrenzweinsäure und nachherige Wasserabspaltung hätte stattfinden können. — *Einwirkung von $H_2S$.* Um die Einwirkung von $H_2S$ auf das Kupfersalz der Citraconsäure zu studiren, mufste

[1]) JB. f. 1877, S. 658. — [2]) Ann. Chem. 188, 73.

dieses sowohl, wie das itaconsaure Kupferoxyd dargestellt und analysirt werden, da sich in der Literatur keine Angaben darüber finden. Citraconsaures Kupferoxyd kann aus den Lösungen der Säure oder des Ammonsalzes durch Fällen mit Kupferacetat oder besser aus den Säurelösungen durch Neutralisation mit Kupfercarbonat erhalten werden. Das Salz bildet ein feines, blaues Krystallmehl, das, bis 102° erhitzt, kein Krystallwasser abgiebt, ja dasselbe bei 150 bis 160° trotz beginnender Zersetzung noch nicht vollständig verliert. Die Zahlen der Analyse stimmen auf die Formel $C_3H_4(COO)_2Cu + H_2O$. — Auch das itaconsaure Kupferoxyd wurde durch Neutralisation einer sehr verdünnten Säurelösung mit Kupfercarbonat erhalten. Dasselbe bildet grüne Krystalle, die bei 105° ihr Krystallwasser verlieren. Die Zahlen der Analyse lassen die Formel $C_3H_4(COO)_2Cu + 2H_2O$ wahrscheinlich erscheinen. Jedoch scheint das Salz auch 3 Mol. Wasser binden zu können. Es ist in heifsem Wasser weniger löslich als das citraconsaure Kupferoxyd. — Da das Kupfersalz der Mesaconsäure in Wasser fast unlöslich ist, so ergiebt sich, dafs sich hierin die drei isomeren Kupfersalze ähnlich verhalten, wie die denselben zu Grunde liegenden Säuren. Da Aehnliches auch von der Maleïn- und Fumarsäure und deren Kupfersalzen gilt, ist die leichtere Löslichkeit für die maleïnoide Form charakteristisch. — Die Einwirkung des $H_2S$ auf das citraconsaure Kupferoxyd wurde nun in der Weise bewerkstelligt, dafs in eine aus gewogenen Mengen der Säure durch Neutralisiren mit Kupfercarbonat frisch bereitete Lösung des Salzes unter Erwärmen auf dem Wasserbade $H_2S$ bis zur völligen Ausfällung des Kupfers eingeleitet wurde. Hierauf wurde neuerdings ein Ueberschufs an Kupfercarbonat eingetragen, das Kupfer wiederum ausgefällt und dieselbe Operation nochmals wiederholt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung enthielt gegen 8 Proc. Mesaconsäure. Die unter mehrfach veränderten Versuchsbedingungen angestellten Wiederholungen dieses Versuches ergaben wechselnde Mengen von Mesaconsäure (einmal wurde gar keine erhalten), was Verfasser durch die schwankende Anwesenheit colloidalen Schwefelkupfers zu erklären sucht, dessen Vorhandensein nach Skraup die Umlagerung begünstige. — Analoge Versuche zum Studium der Einwirkung des $H_2S$ auf citraconsaures *Bleioxyd* hatten je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Ausbeuten an Mesaconsäure (1,5 bis 8 Proc.) zum Ergebnifs. — Bei der Einwirkung von $H_2S$ auf eine erhitzte Lösung der freien Citraconsäure wurde gar keine Mesaconsäure gebildet, sondern eine geringe Menge Itaconsäure. — Da

nach Skraup Salze der Maleïnsäure, bis zur theilweisen Zersetzung erhitzt, eine partielle Umwandlung in Fumarsäure erleiden, wurde auch citraconsaures Kupferoxyd längere Zeit bis 180° erhitzt. Es konnte jedoch keine Bildung von Mesaconsäure wahrgenommen werden. — Auch die Einwirkung von $SO_2$ auf Citraconsäure in der Wärme verlief mit negativem Resultat. — *Gleichzeitige Einwirkung von $SO_2$ und $H_2S$.* Bei gleichzeitigem Einleiten von $H_2S$ und $SO_2$ in eine erwärmte Lösung der freien Citraconsäure wurden in zwei Fällen 0,5 Proc. derselben in Mesaconsäure umgelagert. Ein Parallelversuch, bei dem zuerst $H_2S$ und $SO_2$ in Wasser eingeleitet und dann erst die Citraconsäure in der so vorbereiteten und vom ausgeschiedenen Schwefel befreiten Flüssigkeit gelöst wurde, lieferte keine Mesaconsäure. — *Einwirkung von anorganischen Säuren.* Citraconsäure wurde im zugeschmolzenen Rohre mit verschiedenen Säuren von wechselnder Menge und Concentration, nämlich mit HCl, HBr, HJ, $H_2SO_4$ und $HNO_3$ in siedendem Wasser erhitzt, und zwar jedes Mal eine Stunde und vier Stunden lang. Es ergab sich, dafs HJ am stärksten umlagernd wirkt (bis zu 35,6 Proc.), danach HCl (bis zu 14,2 Proc.), HBr (bis zu 9,16 Proc.). $H_2SO_4$ bewirkt nur spurenweise Umlagerung und $HNO_3$ gar keine. Dagegen wurde durch die Einwirkung der letzteren ein Körper gebildet, der mit dem in der Literatur mehrfach erwähnten *Eulyt* identisch sein dürfte [1]). Gröfsere Concentration und gröfsere Mengen der Säuren, besonders aber länger dauernde Erhitzung begünstigen die Umwandlung. — Verfasser schliefst aus seinen Untersuchungen, dafs für die Umwandlung der Citracon- in Mesaconsäure dieselben Factoren mafsgebend seien, wie für jene der Maleïn- in Fumarsäure. Zur Erklärung der Umwandlung bei der Zerlegung von Salzen, bei gleichzeitiger Einwirkung von $SO_2$ und $H_2S$, sowie von $H_2SO_4$ genüge die Wislicenus'sche Hypothese *intermediär* entstehender *Additionsproducte* nicht, vielmehr sei die Reaction nur durch die Skraup'sche Annahme *katalytischer Wirkungen* zu verstehen. Im Gegensatz zu Delisle, der bei der Untersuchung der Einwirkung von Alkalien auf Citraconsäure fand, dafs die Homologen der Maleïn- und Fumarsäure leichter in einander übergeführt werden können, als diese selbst, stellt Verfasser fest, dafs dieses für seine Untersuchungen nicht zutrifft, indem Skraup unter gleichen und ähnlichen Bedingungen bis gegen 100 Proc. Maleïnsäure in Fumar-

[1]) JB. f. 1851, S. 406; f. 1872, S. 525; f. 1891, S. 1476 f.; Chem. Centr. 62, II, 457; 63, I, 126.

säure umwandeln konnte, während Verfasser im günstigsten Falle aus Citraconsäure nur 35,6 Proc. Mesaconsäure erhielt. *Kn.*

W. Lossen u. O. Gerlach. Ueber die Brommesaconsäure [1]. — Die *Citradibrombrenzweinsäure* zerfällt durch Basen nach Kekulé in Brommethacrylsäure, Kohlensäure und Bromwasserstoff oder nach Friedrich [2] u. Krusemark [3] daneben in Propionaldehyd, Kohlensäure und Bromwasserstoff. Eine noch einfachere Spaltung, nämlich in *Brommesaconsäure* und Bromwasserstoff, erfährt sie bei der Einwirkung überschüssiger concentrirter Natronlauge [4]: $C_5H_6Br_2O_4 + 3NaOH = C_5H_3BrO_4Na_2 + NaBr + 3H_2O$. Praktisch wird noch ein Drittel Alkali mehr angewendet und die Citradibromweinsäure in eine Lösung von 4 Aeq. NaOH, die im Cubikcentimeter 0,25 g NaOH enthält, allmählich und unter Vermeidung von Erwärmung eingetragen. Dann wird rasch bis zum Kochen erhitzt, darauf sofort abgekühlt. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure entwickelt sich nur sehr wenig Kohlensäure. Man schüttelt zunächst mit Petroleumäther aus, um die entstandene kleine Menge Brommethacrylsäure (aus 150 g Citrasäure 2,5 g) zu entfernen, alsdann mit Aether, welcher die *Brommesaconsäure* (70 g) als gelbliches, bald erstarrendes Oel hinterläſst. Man reinigt die Säure durch Zusatz von Chloroform bis zur Trübung zur concentrirten ätherischen Lösung oder bequemer durch Ueberführung in das schön krystallisirende Zinksalz. Die Säure bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Prismen, die bei 220° schmelzen und bei höherer Temperatur bezw. Destillation in *Bromcitraconsäureanhydrid* [Schmelzp. 99°] [3] und Wasser zerfallen. Das aus dem Anhydrid dargestellte Baryumsalz ist *bromcitraconsaures* und, ebenso wie die anderen Salze der Bromcitraconsäure, verschieden von dem unten beschriebenen Salze der aus Citradibrombrenzweinsäure erhaltenen Säure. Diese ist somit als *Brommesaconsäure* oder *Brommethylfumarsäure* aufzufassen. Salze der Brommesaconsäure. *Saures Kaliumsalz*, $C_5H_4BrO_4K$, mittelst der berechneten Menge Kaliumcarbonat dargestellt. Sehr leicht lösliche Prismen. *Baryumsalz*, $C_5H_3BrO_4Ba + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in undeutlichen Prismen, auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Sehr leicht löslich. Wird bei 130° wasserfrei. *Calciumsalz*, $C_5H_3BrO_4Ca + H_2O$. Ebenfalls

[1] Ber. 27, 1851—1856. — [2] JB. f. 1880, S. 790. — [3] JB. f. 1881, S. 729. — [4] Daſs, wie Kekulé angiebt, die Menge des Alkalis für den Verlauf der Reaction gleichgültig sei, trifft somit wenigstens für concentrirte Alkalilösungen nicht zu.

sehr leicht löslich und durch Alkohol fällbar. Die kalte concentrirte Lösung scheidet beim Erhitzen krystallinisches Salz aus. Bei 130° wasserfrei. Das *Zinksalz*, $C_5H_8BrO_4Zn + 8H_2O$, ist besonders charakteristisch. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen, wasserhellen, wohl ausgebildeten, prismatischen Krystallen. Durch Alkohol wird es in langen, schmalen Prismen gefällt, die auch $8H_2O$ enthalten. Bei 120 bis 130° wasserfrei. Durch längeres Kochen mit concentrirter Natronlauge wird der Brommesaconsäure alles Brom entzogen; die Lösung enthält nur Essigsäure, wie schon Friedrich gefunden hat. Durch Einwirkung von 4 At. Natrium auf eine 10proc. Lösung von 1 Mol. Brommesaconsäure wird sie zu gewöhnlicher Brenzweinsäure reducirt; bei Anwendung von 2 At. Na wird etwa die Hälfte der Säure reducirt. Nach dem Vorstehenden ergiebt sich folgende Uebersicht:

| | |
|---|---|
| *Dibrombernsteinsäure* kann zerfallen in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Acetaldehyd [1]). | *Isodibrombernsteinsäure* kann zerfallen in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure [welche beim Erhitzen in Brommaleïnsäureanhydrid u. Wasser zerfällt [2])] oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Acetaldehyd [1]). |
| *Mesadibrombrenzweinsäure* kann zerfallen in Bromwasserstoff und Bromcitraconsäure oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Propionaldehyd oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Brommethacrylsäure. | *Citradibrombrenzweinsäure* kann zerfallen in Bromwasserstoff und Brommesaconsäure (welche beim Erhitzen in Bromcitraconsäureanhydrid und Wasser zerfällt) oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Propionaldehyd oder in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Brom- und Isobrommethacrylsäure. |

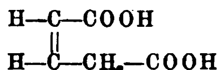
*S.*

A. Michael u. G. Tissot. Ueber die Brommesaconsäure [3]). — Die Verfasser theilen, veranlafst durch die Ankündigung der vorstehend referirten Arbeit, mit, dafs sie schon vor einem Jahre *Brommesaconsäure* durch Behandlung von Citradibrombrenzweinsäure mit überschüssigem Kalihydrat in der Kälte erhalten haben. Sie bildet eine krystallinische Masse, die bei 215 bis 217° schmilzt, sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Chloroform und Benzol löst. Von den Salzen sind das 2 Mol. Wasser [4])

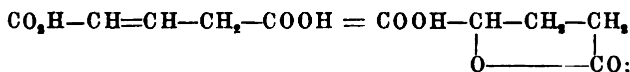
[1]) Lossen, JB. f. 1892, S. 1753. — [2]) Fittig u. Petri, JB. f. 1879, S. 630. — [3]) Ber. 27, 2130. — [4]) Abweichend von Lossen u. Gerlach.

enthaltende *Calciumsalz*, das in Prismen mit $2 H_2O$ krystallisirende *Barymsalz* und besonders das mit $8 H_2O$ schön krystallisirende *Zinksalz* am charakteristischsten. *S.*

E. Buchner. Notiz über cis-Glutaconsäure[1]). — Die bei 138° schmelzende *Glutaconsäure*, welche Verfasser[2]) aus Pyrazolon-3,5-dicarbonsäureester erhalten hat, ist mit der gewöhnlichen, zuerst aus Chloroform und Natriummalonat[3]) erhaltenen Glutaconsäure identisch. Sie schmilzt bei sehr langsamem Anwärmen bei 134°, bei sehr schnellem bei 138°. Wird sie mit 8 Thln. Acetylchlorid 40 Minuten gekocht, der Ueberschuſs im Vacuum entfernt und der erstarrte Rückstand nach dem Auslaugen mit Aether zur Entfernung einer röthlichen Substanz aus Aether krystallisirt, so hinterbleibt *Glutaconsäureanhydrid*, $C_5H_4O_3$, in gelblichen, bei 87° schmelzenden Nadeln, die sich allmählich grünlich färben. Durch Erwärmen mit Sodalösung wird es wieder in die Säure zurückgeführt. Hieraus darf man schlieſsen, daſs die Glutaconsäure die *cis*-Form



ist. Sie muſs sich vermuthlich in eine $\gamma$-Lactonsäure verwandeln lassen:



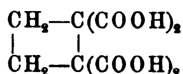
hierfür spricht, daſs sie sich bei 160° ohne Gasentwickelung kirschroth färbt, analog der von Fittig u. Rasch[4]) beobachteten Rothfärbung beim Uebergange einer $\gamma$-$\delta$-ungesättigten Säure in das isomere $\gamma$-Lacton. Der Versuch, die cis-Säure durch Erhitzen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in die trans-Form umzuwandeln, war erfolglos. Beim Schmelzen mit Aetzkali bei 240° lieferte sie ausschlieſslich Essigsäure. *S.*

W. H. Perkin jun. Die cis- und trans-Modificationen der 1,2-Tetramethylendicarbonsäure und der 1,2-Pentamethylendicarbonsäure[5]). — Es ist bisher nur *eine* 1,2-Tetramethylendicarbonsäure vom Schmelzp. 130° beschrieben worden[6]). Die vorliegende erneute Untersuchung hat die Existenz beider theoretisch vorauszusehender Modificationen ergeben, deren Schmelzpunkte sehr nahe an einander liegen (*cis* 138°, *trans* 131°). Diese

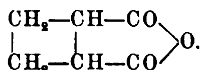
---

1) Ber. 27, 881—883. — 2) JB. f. 1890, S. 1534. — 3) JB. f. 1884, S. 1145. — 4) JB. f. 1890, S. 1687. — 5) Chem. Soc. J. 65, 572—591. — 6) W. H. Perkin, Chem. Soc. J. 57, 18; vgl. Markownikoff, JB. f. 1890, S. 1702.

Untersuchung wurde nur dadurch ermöglicht, dafs es gelang, durch Einwirkung von Aethylenchlorid statt -bromid auf Natriummalonsäureester den *Butantetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2CH-CH_2-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2$, in gröfserer Menge darzustellen. Die Einzelheiten der Gewinnung lassen sich auszüglich nicht wiedergeben. Die Umwandlung dieses Esters in ein Tetramethylenderivat wurde so wie früher ausgeführt, mit dem Unterschiede, dafs etwas mehr Natrium und Brom (5 g resp. 18 g auf 35 g Ester) angewendet wurde, um keinen Rest von unverändertem Butanderivat zu lassen. Die Verseifung des Tetramethylentetracarbonsäureesters geschah ebenfalls anders als früher, nämlich durch Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser (anderthalbmal so viel als berechnet) und genaue Zersetzung des abgeschiedenen Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem concentrirten Filtrat krystallisirt die *1, 1-, 2, 2-Tetramethylentetracarbonsäure*:



mit 2 Mol. $H_2O$ in schönen, glänzenden Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt werden. Bei 100° oder langsam im Vacuumexsiccator werden sie unter Verlust des Wassers opak. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat nicht. Das neutrale Ammoniumsalz giebt mit *Calciumchlorid* keinen Niederschlag, mit *Baryumnitrat* einen weifsen, gelatinösen, mit *Bleiacetat* einen amorphen, weifsen Niederschlag, mit *Kupfersulfat* erst beim Stehen einen hellblauen, mit *Silbernitrat* einen weifsen, amorphen Niederschlag des *Silbersalzes*, $C_8H_4O_8Ag_4$, das sich beim Erhitzen plötzlich zersetzt. Bei 198 bis 203° etwa zersetzt sich die Säure in Kohlensäure und Tetramethylendicarbonsäure bezw. Wasser und *cis-Tetramethylendicarbonsäureanhydrid*:



Zur Darstellung des letzteren wird das Filtrat vom Baryumsulfat (s. oben) zur Trockne verdampft und im Oelbade auf 200° erhitzt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung, der braune Rückstand zwei Stunden lang mit dem dreifachen Volumen Acetylchlorid gekocht, der Ueberschufs desselben abdestillirt und der Rückstand bei 160 mm fractionirt. Bei Abwesenheit von Adipinsäure [1]) geht

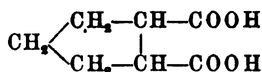
---

[1]) Herrührend von unverändertem Butantetracarbonsäureester.

schliefslich das Anhydrid bei 211 bis 212° über[1]) und erstarrt beim Erkalten. Es kann durch Verdunsten seiner Lösung in Acetylchlorid in schönen, farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 76 bis 78° schmelzen. Dagegen zeigte das in die erstarrende Substanz eingetauchte Thermometer nur 71°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, in kaltem Wasser ist es sehr wenig, dagegen leicht in warmem Wasser löslich. Diese Lösung hinterläfst beim Verdunsten *cis-Tetramethylendicarbonsäure*, $C_4H_6(COOH)_2$, in schönen, durchsichtigen Tafeln, die, aus wenig Wasser oder Salzsäure umkrystallisirt, bei 137 bis 138° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, weniger in Salzsäure lösen. Walker ermittelte aus dem Leitungsvermögen die Dissociationsconstante $K = 0{,}0066$. Sie verhält sich wie eine gesättigte Säure und wird durch Brom und Phosphor in Dibromtetramethylendicarbonsäure[2]) übergeführt. Der *Methylester*, $C_4H_6(COOCH_3)_2$, wird am leichtesten aus dem rohen, braunen Anhydrid durch Lösen in Methylalkohol und Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäuregas gewonnen; er ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 185° (80 bis 100 mm), 225° (gewöhnlicher Druck unter geringer Zersetzung). *Tetramethylendicarbonsäureamid*, $C_4H_6(CONH_2)_2$, wird erhalten, indem man den Methylester 24 Stunden in Berührung mit starkem, wässerigem Ammoniak läfst und die abgeschiedene Krystallmasse durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser reinigt. Das Amid bildet schöne, glänzende, durchsichtige, in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer lösliche Prismen. Es schmilzt gegen 228° und spaltet sich, stärker erhitzt, in Ammoniak und ein krystallinisches Destillat (Imid?). *Tetramethylendicarbonphenylimid*, $C_4H_6(CO)_2NC_6H_5$, entsteht, wenn das Anhydrid zehn Minuten mit überschüssigem Anilin gekocht wird; man entfernt dann das überschüssige Anilin durch Salzsäure und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol. Prächtig glänzende Nadeln vom Schmelzp. 127°. Die Substanz ist durch ihr Krystallisationsvermögen aus verschiedenen Lösungsmitteln so ausgezeichnet, dafs sie zur Identificirung der Säure geeignet ist. Sie löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol und Benzol, wenig in Petroläther und Wasser. In kleinen Mengen ist sie unzersetzt flüchtig. *Trans-Tetramethylendicarbonsäure* entsteht aus der cis-Säure durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190° und wird durch Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Schöne,

[1]) Unter gewöhnlichem Druck bei 270 bis 273°. — [2]) Dieser JB., S. 853.

farblose Nadeln vom Schmelzp. 107°. Dissociationsconstante $K = 0{,}0028$ [1]). Während die cis-Säure durch fünf Minuten langes Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid verwandelt wird, kann die trans-Säure damit eine Stunde lang auf 160° erhitzt werden, ohne sich zu verändern; wird sie aber wiederholt destillirt, so geht sie zum Theil in das *Anhydrid der cis-Säure* über. — Die früher [2]) beschriebene Darstellung der *trans-Pentamethylendicarbonsäure*:



ist vereinfacht und verbessert worden. Der rohe Pentamethylentetracarbonsäureester wird in 2 bis 3 Vol. Eisessig gelöst, je 1 Vol. Schwefelsäure und Wasser zugefügt und zwei Tage am Rückflufskühler gekocht. Die Beendigung der Reaction $C_5H_6(COOC_2H_5)_4 + 4H_2O = C_5H_8(COOH)_2 + 2CO_2 + 4C_2H_5OH$ erkennt man daran, dafs sich ein Tropfen in viel Wasser klar löst. Man entfernt dann die Essigsäure durch einen Dampfstrom und krystallisirt die nach zwei Tagen abgeschiedenen braunen Krystallkrusten aus Wasser mit Thierkohle um, wodurch sie als farbloses, sandigkrystallinisches Pulver erhalten werden. Die Mutterlauge kann noch mit Aether extrahirt werden. Die Säure schmilzt bei 160° und verhält sich gegen Permanganat wie eine gesättigte Verbindung. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° wird sie nicht verändert, aber bei 140° in das *Anhydrid der cis-Säure* übergeführt, das sich aus der durch Verdunsten über Kali erhaltenen dicken Flüssigkeit allmählich in Krystallen ausscheidet. Zur Darstellung des Anhydrids wird die rohe *trans*-Säure am besten zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid digerirt und dann bei 100 mm Druck fractionirt. Nach zwei Destillationen geht alles bei etwa 220° über; das Destillat erstarrt zuerst gelatinös und wird später krystallinisch. Zur Reinigung wird das Product in 2 Thln. Essigsäureanhydrid gelöst und über Kali verdunstet. Es wird so in schönen, harten, flachen Prismen erhalten, die gegen 73° schmelzen und

---

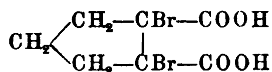
[1]) Für die Constante $K$ ergiebt sich folgende Uebersicht:

| | trans | cis |
|---|---|---|
| Tetramethylendicarbonsäure . . . . . | 0,0028 | 0,0066 |
| Pentamethylendicarbonsäure . . . . . | 0,0120 | 0,0158 |
| Hexamethylendicarbonsäure . . . . . | 0,0062 | 0,0044 |

Hiernach, sowie nach anderen Eigenschaften, erscheinen diese Säuren nicht als Glieder einer homologen Reihe, wenn sie sich auch um $CH_2$ unterscheiden. — [2]) JB. f. 1887, S. 1506.

dann zuerst paraffinartig erstarren; erst beim Reiben mit einem Glasstabe oder bei Berührung mit einem Krystall des Anhydrids wird die Masse krystallinisch [1]). Das Anhydrid ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Von kaltem Wasser wird es kaum gelöst, beim Kochen damit entsteht die *cis-Pentamethylendicarbonsäure.* Zur Bereitung derselben wird das Anhydrid in Kalilauge gelöst; nach dem Ansäuern krystallisirt die Säure in dünnen Nadeln aus. Sie schmilzt bei 140° und geht dabei langsam, schnell bei 150 bis 160° in das Anhydrid zurück. In Wasser ist sie viel leichter löslich als die *trans*-Säure und krystallisirt daraus in schönen Nadeln (jene als sandiges Krystallpulver). Durch zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird sie anscheinend vollständig in die *trans*-Säure verwandelt. *Pentamethylendicarbonsäurephenylimid*, $C_5H_8(CO)_2NC_6H_5$, wird aus dem Anhydrid durch viertelstündiges Kochen mit überschüssigem Anilin erhalten. Man behandelt mit Salzsäure und krystallisirt den ungelösten Rückstand, nachdem derselbe durch Umrühren erstarrt ist, zuerst aus verdünntem Methylalkohol, dann aus einer Mischung von Benzol und Petroläther um. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 89°. In kleinen Mengen ist es unzersetzt destillirbar, das Destillat bleibt oft Tage lang flüssig. *S.*

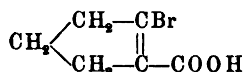
E. Haworth und W. H. Perkin jun. 1,2-Pentamethylendicarbonsäure [2]). — Die Verfasser haben diese Säure derselben Behandlung mit Brom und Phosphor unterworfen, wie die Tetramethylendicarbonsäure [3]). Das Substitutionsproduct wird aber viel leichter als bei letzterer, theils schon bei der Bromirung, theils beim Umkrystallisiren aus Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Deshalb wurde das Rohproduct auch nicht destillirt. Die reine *Dibrompentamethylendicarbonsäure*:



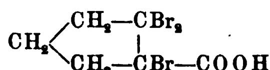
bildet glänzende Krystalle, die bei 183 bis 184° unter Gasentwickelung schmelzen und sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether, sowie heifser Chlor- und Bromwasserstoffsäure lösen. Die Zersetzung unter Bromwasserstoffentwickelung trat auch bei den Versuchen ein, das Anhydrid der Säure durch Destilliren oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und darauf folgende Destil-

[1]) Ebenso verhält sich nach Baeyer das Anhydrid der cis-Hexahydrophtalsäure. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 978—987. — [3]) Dieser JB., S. 853 u. 975.

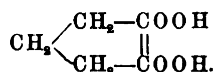
lation zu bereiten. Durch kochendes alkoholisches Kali wird sie in *Bromdihydropentencarbonsäure*:



übergeführt [1]). Die von der öligen Mutterlauge befreiten Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Kohlezusatz farblos erhalten; sie schmelzen gegen 130° und destilliren ohne Rückstand unzersetzt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ameisensäure, heifsem Wasser oder Petroläther; ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat schnell. Sie absorbirt Bromdampf unter Bildung von *αβ-Tribrompentamethylencarbonsäure*:



Diese ist sehr unbeständig, kann aber aus Ameisensäure umkrystallisirt werden und wird so in farblosen Knötchen erhalten. Sie löst sich in Aether und Alkohol leicht, in Wasser, Ameisensäure und Petroläther spärlich. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Die frisch bereitete Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat erst nach einiger Zeit. *Dihydropentendicarbonsäure*:



Zur Bereitung dieser Säure wurde wie bei dem analogen Tetramethylenderivat verfahren, d. h. das rohe Bromid aus Pentamethylendicarbonsäure in Methylalkohol gegossen, der hieraus erhaltene Dibrompentamethylendicarbonsäuremethylester im rohen Zustande mit Alkohol und Jodkalium gekocht, das abgeschiedene Jod durch Zusatz von Natriumbisulfit in Lösung gebracht und der mit Aether ausgeschüttelte Methylester sogleich verseift. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser, dann aus Aether gereinigt. Sie bildet harte, glänzende, durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 178°, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Essigsäure und Essigsäureanhydrid, mäfsig in Aether, wenig in Benzol, Petroläther und kaltem Wasser. Ihre Lösung in Soda entfärbt Permanganat nicht sofort. Mit Bromdampf vereinigt sie sich, im

[1]) Die bei der Darstellung dieser Säure offenbar noch entstehenden Nebenproducte konnten nicht in hinreichender Menge isolirt werden.

Gegensatz zur entsprechenden Tetrenverbindung, wahrscheinlich zu der obigen Dibrompentamethylendicarbonsäure. Von dem Tetrenderivat unterscheidet sie sich ferner dadurch, dafs sie bei schnellem Erhitzen unzersetzt destillirt. Wird sie jedoch etwa zehn Minuten im Kochen erhalten und dann destillirt, so wird ein flüssiges Destillat erhalten, das erst nach längerem Stehen opak wird. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt dasselbe zuerst und löst sich dann allmählich; die Lösung scheidet beim Verdunsten im Vacuum zuerst einige Krystalle von Dihydropentendicarbonsäure ab und trocknet dann zu einem Gummi ein, der Aehnlichkeit mit dem aus dem Anhydrid der Dihydrotetrendicarbonsäure erhaltenen Körper hat. *Salze.* Ebenso wie die Tetrensäure zeigt die Dihydropentendicarbonsäure grofse Neigung zur Bildung eines *sauren Silbersalzes*, $C_5H_6(COOH)COOAg$. Schon der Niederschlag, den die durch Ammoniak schwach alkalisirte Lösung der Säure mit überschüssigem Silbernitrat giebt, nähert sich in seinem Silbergehalt mehr dem sauren als dem neutralen Salze; aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen das saure Salz in langen Nadeln aus. *Bleiacetat* erzeugt in der Lösung des Ammonsalzes einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, *Kupfersulfat* und *Baryumnitrat* keinen, *Calciumchlorid* erst nach einigem Stehen glänzende, vierseitige Tafeln des Calciumsalzes. *Anhydrid der trans-Pentamethylendicarbonsäure.* Es ist früher [1]) angegeben worden, dafs ein solches Anhydrid nicht erhalten werden kann, sondern dafs man an seiner Stelle stets das Anhydrid der *cis*-Säure erhält. Da jedoch nach Baeyer ein Anhydrid der trans-Säure möglich erscheint, wurden neue Versuche zu seiner Gewinnung angestellt, die auf folgendem Wege zum Ziele führten. Möglichst reine *trans*-Säure wurde mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid 25 Minuten am Rückflufskühler eben zum Kochen erhitzt, dann bei 120° und 20 mm Druck durch einen trockenen Luftstrom das Acetanhydrid entfernt. Der leicht bräunliche Rückstand hat die Formel $C_5H_8C_2O_3$ und ist noch nicht ganz rein, denn aus seiner Lösung in heifsem Wasser krystallisirte etwas cis-Säure aus und die Mutterlauge enthielt noch Spuren davon. Von dem *cis*-Anhydrid unterscheidet sich das *trans*-Anhydrid dadurch, dafs es 1. aus der Luft Wasser anzieht und in trans-Säure übergeht (*cis*-Anhydrid ist luftbeständig), 2. sich in Sodalösung schnell unter Brausen löst (*cis*-Anhydrid löst sich in Soda sehr wenig). Beim Destilliren unter Minderdruck verwandelt es sich in *cis*-Anhydrid. *S.*

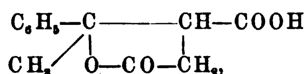
[1]) Vgl. das vorangehende Referat.

H. Stobbe. Eine neue Synthese ungesättigter Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureester[1]). — Der Verfasser hat die von ihm[2]) aufgefundene synthetische Methode auf andere Ketone ausgedehnt und entsprechende Säuren erhalten. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende. Gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) wird mit absolutem Aether übergossen, mit Eis und Salz gekühlt und unter Umschütteln ein Gemisch von Bernsteinsäureester (1 Mol.) und Keton (2 Mol.) eingetropft. Man läſst dann einige Stunden in der Kälte, darauf ein bis zwei Wochen bei Zimmertemperatur stehen, giebt dann zu der Mischung, in der sich eine gelbliche bis braune Natriumverbindung ausgeschieden hat, Wasser und trennt die beiden hierdurch entstehenden Flüssigkeitsschichten. Die untere, wässerig-alkalische wird noch mehrmals ausgeäthert, dann successive mit Schwefelsäure versetzt, indem die durch jeden Zusatz bewirkte ölige Fällung vor dem weiteren Zusatz jedes Mal mit Aether entfernt wird. Die späteren Fällungen sind heller als die ersten. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltenen Oele beginnen nach einigen Stunden bis Tagen oder Wochen krystallinisch zu erstarren. Die Krystalle, durch Absaugen von anhängendem Oel befreit, stellen Gemenge verschiedener Säuren dar. Die abfiltrirten Oele sind Estersäuren und geben nach längerem Kochen mit 10 bis 15 Thln. 5 proc. Natronlauge neue Mengen von Säuren. Würden die ursprünglichen Oele von vornherein mit Alkalien verseift werden, so könnten die von Fittig[3]) beobachteten Umwandlungen der ungesättigten Säuren in isomere eintreten. Die Ausbeuten übersteigen die Hälfte der theoretischen. Die Methode bildet ein Seitenstück zu der Perkin'schen Synthese mittelst der Aldehyde und erlaubt die bisher schwer darstellbaren $\gamma$-substituirten Brenzcitraconsäuren darzustellen. Wie die Ketone verhalten sich auch die Aldehyde. Nach Versuchen mit Kloeppel giebt Benzaldehyd mit Bernsteinsäure und Natriumäthylat *Phenylitaconsäure*, $C_6H_5.CH{=}C(COOH)-CH_2-COOH$. Folgende Synthesen sind bis jetzt ausgeführt: I. *Teraconsäure* oder *$\gamma$-Dimethylitaconsäure*, $(CH_3)_2C{=}C(COOH)-CH_2COOH$, aus Aceton und Bernsteinsäureester[4]). Sie bildet das Hauptproduct und ist durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol leicht von dem übrigen zwischen 142 und 159° schmelzenden Säuregemisch zu trennen, das noch nicht in seine Bestandtheile zerlegt ist. Verwendet man statt 2 nur 1 Mol. Aceton, so werden

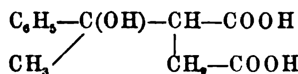
---

[1]) Ann. Chem. 282, 280—319. — [2]) JB. f. 1893, S. 760. — [3]) Dieser JB., S. 833 ff. — [4]) JB. f. 1893, a. a. O.

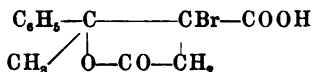
vorwiegend die benzollöslichen Säuren — in specie die bei 142 bis 145° schmelzende Dimethylitaconsäure — gewonnen. II. *γ-Methyl-Phenylitaconsäure*, $C_6H_5-C(CH_3)=C(COOH)-CH_2-COOH$, aus Acetophenon und Bernsteinsäureester. Die aus den Oelen krystallisirte Säure wurde durch Lösen in heifsem Benzol und Fällen mit Schwefelkohlenstoff, sodann durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Wasser gereinigt. Sie schmilzt, langsam erwärmt, bei 161 bis 163° unter Zersetzung. Reichlichere Mengen werden durch Verseifung der zähflüssigen Estersäuren gewonnen. Daneben entsteht eine isomere, bei 142 bis 143° schmelzende Säure. Die höher schmelzende ist in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich; ferner löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Aus Wasser krystallisirt sie in lanzettförmigen Gebilden. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Ihr *Baryumsalz*, $C_{10}H_{10}(COO)_2Ba$, scheidet sich aus der mit Chlorbaryum vermischten Lösung des Natriumsalzes beim Stehen in federförmigen Krystallen, beim Kochen in Flocken ab und krystallisirt aus heifsem Wasser in seideglänzenden Nadeln. In heifsem Wasser wenig mehr als in kaltem löslich. Das *Calciumsalz* krystallisirt in wohlausgebildeten, fiederförmig verwachsenen Prismen. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, ist ein flockiger, ziemlich lichtbeständiger, das *Kupfersalz* ein hellblauer Niederschlag. *Derivate der Methylphenylitaconsäure.* Durch kalte, rauchende Bromwasserstoffsäure oder durch Erwärmen mit mäfsig concentrirter Salzsäure ($D = 1{,}15$) auf dem Wasserbade geht sie neben einem nach Wallnüssen riechenden, in Sodalösung unlöslichen Lacton, hauptsächlich in *γ-Methylphenylparaconsäure*:



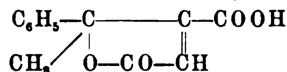
beim Erwärmen mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure (gleiche Volumen Schwefelsäure und Wasser) oder beim Kochen mit concentrirter Salzsäure ($D = 1{,}19$) vorwiegend in das unter Kohlensäureentwickelung entstehende *Lacton* über. Die Methylphenylparaconsäure krystallisirt aus Benzol in grofsen, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmelzp. 123 bis 124°. Beim Titriren mit Alkali verhält sie sich wie eine einbasische Säure, nach dem Kochen mit überschüssigem ($^1/_{10}$-Normal-) Alkali war mehr Alkali gebunden, als zur Bildung der zweibasischen Itamalsäure:



erforderlich wäre. Die neutrale Lösung dieser Oxysäure spaltet beim Erwärmen Alkali ab und geht in die Lactonsäure über; ebenso verhalten sich die den weiter unten beschriebenen Lactonsäuren entsprechenden Itamalsäuren. Die Schnelligkeit dieser Alkaliabspaltung ist von der Constitution abhängig. *Salze der Methylphenylparaconsäure.* Das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca$, ist in viel kaltem Wasser löslich und scheidet sich beim Abdampfen flockig aus. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{11}O_4Ag$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat als amorpher, in Wasser leicht löslicher Niederschlag erhalten. Wird pulverisirte Methylphenylparaconsäure mit 1 Mol. Brom und Wasser geschüttelt, so wird sie in *γ-Methylphenyl-β-bromparaconsäure*:

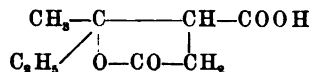



verwandelt, welche sich zuerst als klebrige Masse ausscheidet, aber bei heftigem Umrühren krystallinisch wird. Sie ist in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform sehr leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff. Aus Benzol krystallisirt sie in sternförmigen Nadeln, die bei 152 bis 153° unter heftiger Zersetzung schmelzen. Auch von warmem Wasser oder Sodalösung wird sie zersetzt. Durch Natriumamalgam entsteht die oben beschriebene Methylphenylparaconsäure. Aus der Lösung der gebromten Säure in kochendem Wasser scheidet sich beim Erkalten *γ-Methylphenylaconsäure*:



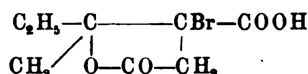

in vierseitigen Prismen aus, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 178 bis 179° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_9O_4)_2Ca$, wird durch Eindampfen seiner Lösung in kleinen, zugespitzten Prismen erhalten. Das *Silbersalz* ist in viel kaltem Wasser löslich. Durch Natriumamalgam wird die in Wasser suspendirte Säure leicht in die gesättigte Methylphenylparaconsäure verwandelt. — Wird die γ-Methylphenylitaconsäure durch Verseifen der Oele dargestellt (s. oben), so krystallisirt aus der Mutterlauge bei successiver Eingengung eine mit der ersteren *isomere*, bei 142 bis 143° unzersetzt schmelzende Säure in nadelförmigen Krystallen. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, bildet mit (heifsem) Wasser oder Chloroform leicht übersättigte Lösungen und wird in Chloroformlösung durch Brom leicht (die γ-Methylphenylitaconsäure nur sehr lang-

sam) in eine bromirte, bei 175° schmelzende Säure übergeführt, die beim Kochen mit Wasser in eine bromfreie Säure vom Schmelzp. 145° übergeht. Das *Silbersalz* der isomeren Säure, $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$, ist in Wasser etwas löslich und nicht ganz lichtbeständig. Wahrscheinlich gehört diese Säure der Aticonsäurereihe an („Methylphenylaticonsäure"). III. *Methyläthylaticonsäure*, $C_6H_{10}(COOH)_2$. Durch Einwirkung von Methyläthylketon und Bernsteinsäureester auf Natriumäthylat und Krystallisation der erhaltenen Oele wird eine Säure vom Schmelzp. 141 bis 142° erhalten, die nach ihrem Verhalten zur Reihe der *Aticonsäuren*[1]) gehört. Stellt man dagegen die Säure durch Verseifung der Oele mit Natron dar, so wird neben ihr in kleinerer Menge eine isomere, bei 165 bis 167° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten, die als die eigentliche *γ-Methyläthylitaconsäure* anzusehen ist. Die *γ-Methyläthylaticonsäure* ist in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich, weniger (besonders in der Kälte) in Wasser, Chloroform, Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Ihr *Barymsalz*, $C_8H_{10}O_4Ba + 3H_2O$, aus dem Natriumsalz durch Chlorbaryum gefällt, ist in Wasser, kaltem wie heifsem, nur wenig löslich. Das *Calciumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ca$, aus der Säurelösung durch Calciumcarbonat erhalten, scheidet sich beim Kochen seiner Lösung in Flocken ab, die sich beim Erkalten wieder lösen. Das *Silbersalz*, $C_8H_{10}O_4Ag_2$, wird aus dem Calcium- oder Natriumsalz durch Silbernitrat als ein in Wasser löslicher, lichtbeständiger Niederschlag gefällt. *Derivate der γ-Methyläthylaticonsäure.* Nach ihrem Verhalten ist auch diese Säure als eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure, $C_2H_5{-}C(CH_3){=}C(COOH)CH_2COOH$, anzusehen[2]), sie unterscheidet sich aber von den disubstituirten Itaconsäuren aufser durch ihren Schmelzpunkt dadurch, dafs sie in Chloroformlösung durch Brom leicht in eine gebromte Lactonsäure übergeht und dafs diese sowohl beim Schmelzen als beim Umkrystallisiren aus Wasser unverändert bleibt, auch monoklin krystallisirt, während die Bromparaconsäuren aus Itaconsäuren rhombisch krystallisiren. Der Unterschied in der Formel der Itaconsäuren und Aticonsäuren ist daher ein räumlicher. *γ-Methyläthylparaconsäure*:




[1]) Fittig, JB. f. 1893, S. 697 u. 760. — [2]) Die Begründung dieser und der übrigen Formeln, sowie die Erläuterung der Beziehung der Methyläthylaticonsäure zu Fittig's monoalkylirten Aticonsäuren mufs aus dem Original ersehen werden.

entsteht neben einem Lacton aus der Methyläthylaticonsäure durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) auf dem Wasserbade. Sie krystallisirt aus Aether in schiefwinkligen, zugespitzten Prismen und Tafeln, die an der Luft sofort trübe werden. Sie schmilzt bei 125 bis 126° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff. Ihr *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca$, ist in Wasser und absolutem Alkohol so leicht löslich, dafs es sich nach dem Verdunsten der Lösungsmittel in amorpher, hornähnlicher Form abscheidet. Das *Silbersalz* ist ein in Wasser leicht löslicher Niederschlag. *γ-Methyläthylbromparaconsäure*:



krystallisirt aus Chloroform in kurz säulenförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 160 bis 161°, die nach Lenk dem monoklinen System angehören. $a:b:c = 1{,}8275:1:1{,}5087$; $\beta = 41^\circ 13'$. Beobachtete Formen: $P = (001)$, $s = (101)$, $T = (110)$, $o = (100)$, $k = (010)$, bisweilen $d = (\bar{2}23)$. Vorherrschend $P$ und $T$. Winkel: $T:T = 100^\circ 35'$, $P:o = 138^\circ 47'$, $P:s = 124^\circ 57'$. Bruch sehr splitterig, was die optische Untersuchung vereitelte. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen Nädelchen. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{10}BrO_4)_2Ca$, verhält sich wie das der bromfreien Säure. Die Säure ist gegen Wasser und verdünnte Alkalien so beständig, dafs sie sich (im Gegensatz zur Methylphenylbromparaconsäure) titriren läfst; sie erweist sich dabei als einbasisch. Durch Natriumamalgam wird sie zu Methyläthylparaconsäure reducirt. IV. *Diphenylitaconsäuremonäthylester*, $(C_6H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)CH_2{-}COOH$, entsteht in analoger Weise aus Benzophenon und Bernsteinsäureester. Die durch Titration mit Natronlauge als einbasische Säure festgestellte Verbindung krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in prismatischen Krystallen, aus warmem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 124,5 bis 125,5°. Sie ist in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, leicht löslich, von kaltem Wasser bedarf sie etwa 1500, von warmem 500 Thle. zur Lösung. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Das *Baryumsalz*, $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba$, bildet lange, in heifsem Wasser lösliche Nadeln. Silbernitrat fällt aus dessen Lösung das *Silbersalz*, $C_{19}H_{17}O_4Ag$, als sehr schwer löslichen, lichtbeständigen Niederschlag. Die Säure ist gegen kalte Natronlauge beständig, wird aber beim Kochen damit in Alkohol und eine zweibasische, bei ca. 160° unter Zersetzung schmelzende Säure gespalten, welche in prächtig schillernden

Schüppchen krystallisirt und jedenfalls *Diphenylitaconsäure*, $(C_6H_5)_2C$ $=C(COOH)CH_2COOH$, ist. *S.*

Ossian Aschan. Ueber die isomeren Camphersäuren[1]). — Für die Frage nach der Constitution der Camphersäure resp. des Camphers war eine genaue Vergleichung der 13 bisher beschriebenen Modificationen der Camphersäure wichtig, um die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül derselben bestimmen zu können. Als Resultat der Untersuchung hat sich ergeben, dafs im Ganzen nur sechs isomere Camphersäuren existiren, nämlich vier optisch active: die gewöhnliche d-Camphersäure, die l-Camphersäure aus Matricariacampher, die l-Isocamphersäure von Friedel, die d-Isocamphersäure von Jungfleisch, die i-Camphersäure (Paracamphersäure) von Chautard und die i-Isocamphersäure von Jungfleisch. Alle übrigen Säuren sind entweder mit jenen identisch oder sind Gemenge von mehreren Säuren. Die Säuren der Camphersäurereihe gehen leicht in Anhydride über; diese Reihe entspricht daher der *maleïnoiden* oder *cis-Form*, die Isocamphersäurereihe, welche keine Anhydride liefert, der fumaroiden oder *cis-trans-Form.* Der Schmelzpunkt der beiden activen Camphersäuren liegt bei 187°, jener der beiden activen Isocamphersäuren bei 171 bis 172°. Die beiden zu jeder Reihe gehörigen activen Säuren setzen sich paarweise zu zwei racemischen Verbindungen zusammen, die einen höheren Schmelzpunkt (die l-Camphersäure schmilzt bei 202 bis 203°, die i-Isocamphersäure bei 191°) und eine geringere Löslichkeit besitzen. Gemenge entgegengesetzt drehender Säuren der Camphersäure- und Isocamphersäurereihe bilden keine racemische Form und werden durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur leicht von einander getrennt. Die Anwendung des Acetylchlorids beruht darauf, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur die Säuren der Camphersäurereihe in die entsprechenden Anhydride verwandelt, während die der Isocamphersäurereihe intact bleiben. Diese Gemenge entstehen leicht, da bei den Umlagerungen der verschiedenen Camphersäuren die cis-Form immer in die cis-trans-Form, d. h. eine Säure der Camphersäurereihe in eine der Isocamphersäurereihe übergeht und entgegengesetzt, während die Verwandlung einer optisch activen Camphersäure in seine Antipode resp. seine racemische Form noch niemals beobachtet wurde. Als Umlagerungsflüssigkeit wendet Verfasser gleiche Volume Eisessig und reine, concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1,12) an, und zwar auf 1 Thl. der

[1]) Ber. 27, 2001—2012.

umzulagernden Säure 6 Thle. dieser Flüssigkeit, und erhitzt vier bis fünf Stunden auf 170 bis 180°. Beim trockenen Erhitzen entsteht aus l-Isocamphersäure das Anhydrid der d-Camphersäure; die d-Isocamphersäure geht in das Anhydrid der l-Camphersäure und die i-Isocamphersäure in jenes der i-Camphersäure über. Durch diese Reaction können die Säuren der Isocamphersäurereihe in die der Camphersäurereihe, aber nicht umgekehrt, verwandelt werden. Auch durch Bromirung können die Säuren der einen Reihe in diejenigen der anderen übergeführt werden. Das aus d-Camphersäure erhältliche linksdrehende Bromcamphersäureanhydrid liefert bei der Reaction mit Zinkstaub und Eisessig mehr als 50 Proc. an l-Isosäure. Wird das Chlorid der l-Isocamphersäure wieder mit Brom erhitzt, so entsteht viel linksdrehendes (gewöhnliches) Bromcamphersäureanhydrid, aus dem wieder, bei der Reduction mit Zinkstaub, ein kleiner Theil d-Camphersäure entsteht. Aus der Existenz von sechs stereochemischen Modificationen zieht Verfasser den Schlufs, *dafs die Camphersäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält.* Die gegenseitige Lage der an beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen ist durch den Kohlenstoffring unverrückbar fixirt. Bei den Camphersäuren fällt die optische Isomerie mit der geometrischen Isomerie zusammen, und vermittelst der leicht oder gar nicht eintretenden Anhydrisirbarkeit läfst sich die Lage der Carboxyle und somit auch die Stellung der vierten Gruppe, die die vierte Valenz der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sättigt, bestimmen. — Verfasser hat dargestellt und mit einander verglichen: die beiden Camphersäureanhydride und ihre racemische Form, die beiden Bromanhydride und ihre racemische Form, die beiden Camphersäuren und ihre inactive Verbindung und die beiden Chloranhydride der Camphersäuren. Alle diese Derivate, die aus der d-Camphersäure stammen, sind linksdrehend, während diejenigen aus der l-Camphersäure rechtsdrehend sind. — Die Anhydride der d- und l-Camphersäure sind in Chloroformlösung bei ca. 20° ganz inactiv, zeigen aber in Benzollösung bei derselben Temperatur eine deutliche Drehung. *Min.*

W. A. Noyes. Camphersäure[1]). — Der *o-Methylester der Campheraminsäure* wurde vom Verfasser in folgender Weise gewonnen. Das trockene Natriumsalz des Camphersäuremethylesters wurde zu Phosphoroxychlorid gegeben und die Mischung vorsichtig in starkes Ammoniak eingetragen, so dafs hierbei die

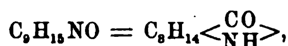
[1]) Amer. Chem. J. 16, 307—311; Ber. 27, 917—919.

Temperatur so niedrig wie möglich blieb. Behandelt man nunmehr die Mischung des Amids und Imids mit 10proc. Natronlauge, so wird das Imid gelöst, während das Amid unverändert zurückbleibt. Das Amid wird dann aus alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in weifsen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 152 bis 153° erhalten. Der *Methylester der Campheraminsäure* entspricht der Formel $C_{11}H_{19}NO_3 = CH_3O_2C.C_8H_{14}.CONH_2$. Behandelt man dieses Amid mit Natriumhypobromit, so entsteht der *Methylester der Dihydroaminocampholytsäure*, dessen Chlorhydrat in Platten krystallisirt, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen, dessen *Chloroplatinat* orangerothe Nadeln von der Formel $[C_8H_{14}(NH_2)CO_2CH_3]_2H_2PtCl_6$, bildet. Eine Campheraminsäure, die Verfasser als *β-Campheraminsäure*, $C_{10}H_{17}NO_3 = COOH.C_8H_{14}.CONH_2$, bezeichnet, da sie mit der von Claisen und Manasse beschriebenen Säure nicht identisch ist, erhält man, wenn man Camphersäureimid mit 10proc. Natronlauge eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Säure durch Zusatz von Salzsäure abscheidet. Die aus heifsem Wasser umkrystallisirte Säure bildet kleine Prismen vom Schmelzp. 182 bis 183°. Die *Dihydroaminocampholytsäure*, $C_9H_{17}NO_2 = C_8H_{14}(NH_2)COOH$, gewinnt man, indem man die Lösung des Camphersäureimids in Natronlauge mit Brom behandelt. Sie bildet perlmutterglänzende Krystalle, welche sublimiren, ohne zu schmelzen, in Wasser leicht, in Alkohol, Aether und Aceton fast unlöslich sind und ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat und Chloroplatinat liefern. *Tr.*

W. A. Noyes. Camphersäure [1]. — Verfasser beschreibt zuerst verbesserte Methoden zur Darstellung der Camphersäure und einiger ihrer Derivate. Die *Camphersäure* wird aus Campher durch Einwirkung von Salpetersäure gewonnen und erhält man nach der verbesserten Methode eine Ausbeute von 70 Proc. des Gewichtes des angewendeten Camphers. Das *Camphersäureanhydrid* erhält man am besten, wenn man 10 g der Säure mit 65 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Acetylchlorid eine halbe Stunde am Rückflufskühler erhitzt. *Camphersäureimid* stellt man durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Anhydrids und nachheriges Abdestilliren dar. Durch Lösen in 10proc. Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Kohlensäure wird es gereinigt. *α-Campheraminsäure.* Zur Darstellung dieser Säure leitet man Ammoniak in die alkoholische Lösung des Anhydrids, läfst dann

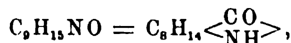
[1]) Amer. Chem. J. 16, 500—511.

durch Stehen das Ammoniumsalz sich abscheiden und zerlegt dasselbe in wässeriger Lösung mit der theoretischen Menge Salzsäure. 100 g Anhydrid lieferten 51 g der bei 167 bis 170° schmelzenden Säure. *β-Campheraminsäure.* Man kocht das Imid in 15 proc. Natronlauge anderthalb Stunden und zerlegt das beim Erkalten abgeschiedene Natriumsalz mit Salzsäure. Die Säure schmilzt bei 179 bis 181°. *Dihydroaminocampholytsäure.* Die Darstellung dieser Säure ist schon früher [1]) beschrieben. In der Mutterlauge dieser Säure ist indessen *Aminolauronsäure* enthalten. Das *Chlorhydrat* der Dihydroaminocampholytsäure bildet lange, dicke Nadeln, die bei 261 bis 262° unter Zersetzung schmelzen, das *Nitrat* lange Nadeln, die bei 212 bis 213° unter Zersetzung schmelzen. Das *Anhydrid* der *Dihydroaminocampholytsäure*:



$$C_9H_{15}NO = C_8H_{14}<{}^{CO}_{NH}>,$$

gewinnt man, wenn man die genannte Säure mit Kalk destillirt. Es bildet eine wachsähnliche Substanz, die bei 188 bis 189° schmilzt und bei 285 bis 287° siedet. *Campholytsäure*, $C_9H_{14}O_2 = C_8H_{13} . COOH$. Diese Säure entsteht, wenn man Dihydroaminocampholytsäure in Schwefsäure löst, dann Natriumnitrit zugiebt und nach vollendeter Umsetzung die Säure mit Wasserdampf abdestillirt. Die freie Säure siedet bei 240 bis 243°, giebt mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung ein bei 113 bis 114° schmelzendes Dibromid. Diese Säure, sowie das Bromid, sind von Walker bereits beschrieben. *Zinksalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Zn$. Die von van Dorp und Hoogewerff dargestellte *Aminolauronsäure*, $C_9H_{17}NO_2 = NH_2 . C_8H_{14} . COOH$, erhielt Verfasser als Nebenproduct bei der Darstellung der Dihydroaminocampholytsäure. Sie entsteht ferner, wenn man α-Campheraminsäure mit Natriumhypobromit behandelt. Das *Chlorhydrat* der Säure bildet Nadeln vom Schmelzp. 303 bis 305°, das *Platinsalz*, $[C_8H_{14}(NH_2)COOH]_2 H_2PtCl_6$, orangegelbe, körnige Krystalle. Das *Anhydrid* der *Aminolauronsäure*:



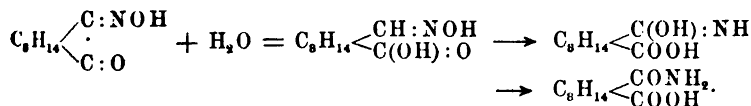
$$C_9H_{15}NO = C_8H_{14}<{}^{CO}_{NH}>,$$

erhält man, wenn man das Chlorhydrat der Aminolauronsäure mit Kalk destillirt. Es bildet Krystalle (aus Ligroin) vom Schmelzp. 203°. Die Zersetzungsproducte, die bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung des Chlorhydrats der Aminolauronsäure entstehen, sind noch nicht völlig untersucht. Es scheint

[1]) Vgl. das vorangehende Referat.

aber eine ungesättigte Säure sich zu bilden, die mit der von Fittig und Woringer dargestellten Lauronolsäure viel Aehnlichkeit hat, mit dieser aber nicht identisch ist. Auch scheinen ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 120° sowie wahrscheinlich das Campholacton von Woringer als Zersetzungsproducte neben Kohlensäure aufzutreten. *Tr.*

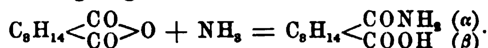
Hoogewerff und van Dorp. Ueber einige Derivate der Camphersäure [1]). — Wird das von Winzer [2]) zuerst dargestellte Camphersäureimid mit 15 proc. Natronlauge behandelt, so entsteht das Natriumsalz einer *Campheraminsäure*, welche mit der bis jetzt bekannten nicht identisch ist und von den Verfassern als β-Säure bezeichnet wird. Der Schmelzpunkt ist zwar annähernd derselbe, aber die Krystallform eine andere, und durch Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht eine neue (β)-*Cyanlauronsäure*, Schmelzp. 110 bis 113°, während die alte (α)-Säure bei 146 bis 149° schmilzt. Auch sind die optischen Eigenschaften der α- und β-Verbindungen verschieden. In 6 proc. alkoholischer Lösung bei 14° ist $[\alpha]_D$ bei *α-Campheraminsäure* + 45°, bei *β-Campheraminsäure* + 60°, bei *α-Cyanlauronsäure* + 67° 30′, bei *β-Cyanlauronsäure* + 18° 12′. Beim Erhitzen mit Salpetersäure geben beide Campheraminsäuren dieselbe und zwar die bekannte Camphersäure. Es geht daraus hervor, dafs die Isomerie nicht auf Verschiedenheiten in der Structur des Kernes, sondern der Stellung der Carboxylgruppen beruht, und es wird dadurch die von den Verfassern vertretene Ansicht, dafs die Camphersäure eine Dicarbonsäure ist, aufs Neue bestätigt. Offenbar haben die zwei Carboxylgruppen eine unsymmetrische Stellung und die isomeren Derivate folgende Structur: $(\alpha)HOOC.C_8H_{14}.COOH(\beta)$, $(\alpha)H_2NOC.C_8H_{14}.COOH(\beta)$, $(\alpha)NC.C_8H_{14}.COOH(\beta)$, $(\alpha)HOOC.C_8H_{14}.CONH_2(\beta)$, $(\alpha)HOOC.C_8H_{14}.CN(\beta)$. Die von Claisen u. Manasse durch Erhitzen von Isonitrosocampher mit Salzsäure erhaltene Campheraminsäure scheint identisch mit der β-Säure zu sein, wodurch die Stellung der $NH_2$-Gruppe in dieser und damit auch in der α-Säure bestimmt wäre. Für die Umwandlung des Isonitrosocamphers in Campheraminsäure halten Verfasser folgenden Reactionsverlauf für wahrscheinlich:



$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C:NOH\\ \cdot \\ C:O\end{matrix}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH:NOH\\ C(OH):O\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(OH):NH\\ COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\ COOH\end{matrix}\right. .$$

[1]) Chem. Centr. **65**, I, 552—553, Sep. v. Verf. — [2]) JB. f. 1890, S. 1904 ff.

Was den Grund der Entstehung der beiden isomeren Campheraminsäuren anlangt, so stellen Verfasser darüber folgende Hypothese auf. In dem Camphersäureanhydrid wird das die beiden Carbonylgruppen verbindende Sauerstoffatom von einer Carboxylgruppe stärker angezogen. Es entsteht daher aus:



$$C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>O + NH_3 = C_8H_{14}<^{CONH_2\ (\alpha)}_{COOH\ (\beta)}.$$

Dasselbe gilt beim Camphersäureimid für die verbindende Imidgruppe. Vielleicht ist dies ein allgemein gültiger Satz für Dicarbonsäuren mit unsymmetrisch stehenden Carboxylgruppen. Wenigstens glauben Verfasser aus Hemipinsäureimid und Natronlauge eine andere Aminsäure bekommen zu haben, als durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid entsteht. *Min.*

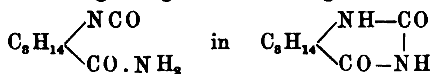
G. Errera. Untersuchungen in der Camphergruppe V. Einwirkung von Hydroxylamin auf Camphersäureanhydrid [1]). — Zu einer siedenden Lösung von 3 Mol. Camphersäureanhydrid und 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin wurde die alkoholische Lösung von 5 At. Natrium hinzugefügt; das ausgeschiedene Kochsalz wurde abfiltrirt und die aus der stark eingeengten Lösung gewonnenen, seideglänzenden Nadeln durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper ist ein Natriumsalz und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{44}O_{10}N_2Na_4$. Die entsprechende Säure ist aber als vierbasische anzusehen, weil die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Bleiacetat ein pulveriges Bleisalz von der Zusammensetzung $C_{30}H_{42}O_{10}N_2Pb_2$ liefert. Der Säure wird demnach die Constitutionsformel $COOH.C_8H_{14}.CO.N(OH).CO.C_8H_{14}.CO.N(OH).CO.C_8H_{14}.COOH$ beigelegt. Durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man nicht die freie Säure, sondern ein Gemenge von Camphersäure und Camphorylhydroxylamin, welche durch fractionirte Fällung ihrer Benzollösung mit Petroleumäther getrennt wurden. Das *Camphorylhydroxylamin*, $C_{10}H_{15}O_3N$, bildet trimetrische Krystalle, schmilzt bei 225 bis 226° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich; seine wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Es ist eine einbasische Säure, da es mit Natriumalkoholat ein Natriumsalz, $C_{10}H_{14}O_3NNa$, liefert, welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt; die Krystalle verlieren an der Luft rasch ihren Glanz. Das Camphorylhydroxylamin unterscheidet sich in mancher Hinsicht vom Phtalylhydroxylamin. Letzteres giebt bekanntlich die Eisen-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 336—348.

chloridreaction erst nach dem Kochen mit Alkalilauge, ferner ist sein Natriumsalz tiefroth gefärbt. Zur Erklärung der verschiedenen Färbung der Natriumsalze nimmt Verfasser an, dafs dasjenige des Phtalylhydroxylamins eine asymmetrische Structur besitzt, während dasjenige des Camphorylhydroxylamins symmetrisch gebaut ist. Das verschiedene Verhalten gegen Eisenchlorid wird durch die Annahme erklärt, dafs das Camphorylhydroxylamin resp. sein Natriumsalz sich beim Lösen in Wasser unter Bildung der Monohydroxamsäure resp. ihres Natriumsalzes hydratisiren. Während das Phtalylhydroxylamin beim Erhitzen mit 1 Mol. Kalihydrat in o-Amidobenzoësäure übergeht, bleibt das Camphorylhydroxylamin unter denselben Bedingungen unverändert. Mit 2 Mol. Natriumhydrat gekocht, geht letzteres dagegen in ein Natriumsalz, $NaOOC.C_8H_{14}.CONHONa$, über, welchem ein Kupfersalz mit $2H_2O$ entspricht. Die wässerigen Lösungen des Natrium- und des Kupfersalzes färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid; diejenige des Kupfersalzes entfärbt sich beim Kochen fast vollständig, indem ein neues, nur 1 Mol. Wasser enthaltendes Salz ausfällt. Es gelang nicht, die entsprechende, freie Monohydroxamsäure zu isoliren. *Mio.*

G. Errera. Untersuchungen in der Camphergruppe VI. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Camphersäureamid[1]). — Das nach Winzer[2]) dargestellte Camphersäureamid wird zuerst mit 2 At. Brom, dann mit 10proc. Kalilauge behandelt; anfangs geht unter Temperaturerhöhung alles in Lösung, aber alsbald trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung einer farblosen, krystallinischen Substanz. Diese ist in Alkohol leicht löslich, weniger dagegen in Wasser; sie löst sich auch in den Basen auf. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O_2N_2$ und ihre Entstehung wird durch eine Umlagerung des zuerst gebildeten Körpers



erklärt. *Mio.*

L. Balbiano. Die Oxydation der Camphersäure[3]). — Das Hauptproduct dieser Oxydation ist nach einer früheren Mittheilung des Verfassers die Säure $C_8H_{12}O_5$. Verfasser hat diese Säure jetzt in gröfseren Mengen dargestellt und zur Darstellung von Derivaten benutzt. Die Säure hatte dieselben Eigenschaften, die früher angegeben wurden. Der *Dimethyläther*, $C_6H_{10}O(CO_2CH_3)_2$,

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 348—350. — [2]) JB. f. 1890, S. 1904 ff. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 282—284.

wird erhalten, indem man eine Lösung der Säure in Methylalkohol mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt. Der Aether ist eine dichte, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er siedet unzersetzt unter 20 mm Druck bei 164 bis 165°; spec. Gew. 1,145 bei 15°. Durch Verseifen mit der berechneten Menge Natriumalkoholat erhält man neben unverändertem Aether das neutrale Salz $C_6H_{10}O(CO_2Na)_2$. Das *Benzoylderivat*, $C_6H_9(OCOC_6H_5)(CO_2CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Dimethyläther. Farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, Siedep. 200° unter 20 mm Druck. Das *Acetylderivat*, $C_6H_9(OCOCH_3)(CO_2CH_3)_2$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf den Aether erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 165 bis 166° unter 22 mm Druck überdestillirt. — Bei der Reduction mit Jodwasserstoff erhält man zwei Säuren, von denen die eine die Formel $C_8H_{12}O_4$, die andere die Formel $C_8H_{14}O_4$ hat. Die Trennung beider Säuren wird mittelst des Ca-Salzes ausgeführt. Das Salz $C_8H_{12}O_4Ca$ ist in siedendem Wasser fast unlöslich, während es sich in der Kälte löst. Die freie Säure $C_8H_{14}O_4$ krystallisirt aus 80° warmem Wasser in schönen, weifsen, harten, prismatischen Krystallen, die bei 88 bis 89° schmelzen. Die Zusammensetzung der Säure ist die einer Dimethyladipinsäure, aber ihre Eigenschaften stimmen mit keiner der noch neuerdings von Kitzing beschriebenen Dimethyladipinsäuren überein. Die Säure $C_8H_{12}O_4$ bildet abgeplattete Prismen, die in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether löslich sind und bei 163 bis 164° schmelzen. *Min.*

A. W. Crossley u. W. H. Perkin jun. Die Producte der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Camphersäure[1]). — Hlasiwetz u. Grabowsky geben an, dafs beim Schmelzen von Camphersäure mit Kalilauge Buttersäure, Pimelinsäure und eine Hydroxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, entstehen. Da die Bildung von Buttersäure schwer zu deuten ist, wiederholten die Verfasser die Versuche und fanden, dafs die entstandenen Fettsäuren aus grofsen Mengen Propionsäure und kleineren Mengen von mindestens vier anderen Fettsäuren bestehen, unter welchen Isobuttersäure, Isovaleriansäure (?) und eine Säure der Formel $C_6H_{12}O_2$ vom Siedep. 200°, welche wahrscheinlich *Isobutylessigsäure* ist, isolirt wurden, aber *keine Spur von Buttersäure*. Es wurde auch keine Hydroxy-

---

[1]) Chem. News 69, 203.

camphersäure nachgewiesen, vielmehr bestehen die hochsiedenden, nach der Kalischmelze gefundenen Säuren aus grofsen Mengen von Pimelinsäure und kleinen, wechselnden Mengen unveränderter Camphersäure. *Min.*

E. Burcker u. C. Stabil. Einwirkung von Camphersäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid[1]). — Neben *Phenylcamphersäure* entstehen bei der Einwirkung von Camphersäureanhydrid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zwei weitere Producte. Das eine ist das *Anhydrid der Phenylcamphersäure*, $C_{16}H_{18}O_2$, welches sich in wechselnder Menge bildet, je nach der Reactionstemperatur. Aus Benzol, in dem das Anhydrid leicht löslich ist, erhält man es als gelbliche, syrupöse Flüssigkeit. Das zweite Product bildet sich hauptsächlich bei sehr stürmischer Reaction, es ist eine *Diphenylverbindung* von der Formel $C_{22}H_{24}O_2$; sie ist löslicher in Benzol als die Phenylcamphersäure und scheidet sich aus dieser Lösung als gelbröthliche, krystallinische Masse aus. *Tr.*

Ossian Aschan. Ueber die Darstellung des Bromcamphersäureanhydrids und der Lauronolsäure[2]). — Verfasser beschreibt eine Methode für die Darstellung des *Bromcamphersäureanhydrids*, wodurch die Ausbeute bis auf 70 Proc. erhöht werden kann, während ältere Methoden höchstens 50 Proc. ergaben. 50 g trockene Camphersäure werden mit 105 g Phosphorpentachlorid vermischt und nach Ablauf der ersten Reaction zwei bis drei Stunden in kochendem Wasserbade erwärmt. Man versetzt den etwas erkalteten Retorteninhalt mit 44 g Brom und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die HBr-Entwickelung zu Ende ist. Nach dem Erkalten wird der Retorteninhalt mit Wasser unter Eiskühlung tüchtig umgeschwenkt, bis das Phosphoroxychlorid zersetzt ist. Man decantirt die überstehende, saure Lösung von dem öligen, bromirten Chloride, giefst zu diesem 80 g Eisessig und 20 g Wasser zu und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei das Chlorid in einen Brei von Bromcamphersäureanhydrid zerfällt. Unter fortgesetztem Umschwenken und Erwärmen werden 150 bis 200 g Wasser allmählich zugegeben; die Temperatur darf nicht über 70° steigen. Nach einer halben Stunde wird abgekühlt und einige Stunden stehen gelassen, um das aufgelöste Anhydrid abzuscheiden, welches gut abgesaugt, mit etwas Alkohol gut umgerührt, wieder abgesaugt und schnell im Vacuum getrocknet wird. Das rückständige Anhydrid wiegt 46 bis 48 g und stellt ein weifses, lockeres Pulver

---

[1]) Compt. rend. 119, 426—428. — [2]) Ber. 27, 3504—3508.

vom Schmelzp. 214° dar. Das Anhydrid krystallisirt aus kochendem Eisessig in derben Prismen. — Um dasselbe in *Lauronolsäure* resp. *Camphansäure* zu verwandeln, erwärmt man es mit einer 15 proc. Sodalösung, die auf 100 g des Anhydrids 45 g Soda enthält, bis es in Lösung geht. Die Lösung wird mit etwa 12 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser versetzt, die Lauronolsäure mit Wasserdampf überdestillirt und nach Sättigen des Destillates mit Kochsalz ausgeäthert. Um die Camphansäure zu gewinnen, wird die kochende Destillationsflüssigkeit auf ca. das doppelte Volumen mit heifsem Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Camphansäure vom Schmelzp. 193 bis 195° ausfällt. Wird letztere im $CO_2$-Strome destillirt, so erhält man Lauronolsäure, Campholacton und einen Kohlenwasserstoff, $C_8H_{14}$, vom Siedep. 120 bis 125°, welcher mit dem von Wreden[1]) durch Erhitzen von Camphansäure mit Wasser und durch trockene Destillation des camphansauren Baryums erhaltenen Körper identisch ist. *Min.*

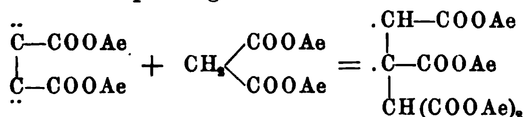
Ossian Aschan. Ueber eine neue Spaltungsreaction des Bromcamphersäureanhydrids[2]). — Das *Bromcamphersäureanhydrid* wird beim Kochen mit Sodalösung oder mit Kalilauge unter $CO_2$- und HBr-Abspaltung zum Theil in eine ungesättigte Säure gespalten, welche wahrscheinlich mit der Lauronolsäure von Woringer identisch ist. Die Spaltungssäure siedet bei ca. 230° und erfährt dabei eine theilweise Umlagerung in einen indifferenten Körper, der einen ausgeprägten Pfefferminzgeruch zeigt und bei 48 bis 49° schmilzt. Durch Einwirkung von Brom auf die Spaltungssäure und Behandeln des Productes mit Sodalösung entsteht ein in grofsen, spitzen Nadeln krystallisirender, bromhaltiger Körper vom Schmelzp. 183 bis 184°, welcher sich wie ein bromirtes Lacton verhält. Derselbe Körper entsteht anscheinend auch aus der ungesättigten Säure, die durch Auflösen der beim Bromiren von l-Isocamphersäure erhaltenen, bromirten Säure in Sodalösung erhalten wurde. Nach der Ansicht des Verfassers befindet sich das Bromatom im Bromcamphersäureanhydrid in der β-Stellung zu einem der beiden Carboxyle. — Die Camphansäure liefert beim Kochen sowohl mit verdünnten Säuren, wie auch mit Sodalösung keine ungesättigte Säure. *Min.*

A. Michael. Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureester zu den Estern ungesättigter Säuren[3]). —

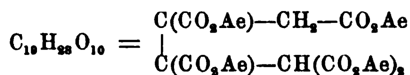
---

[1]) Ann. Chem. **163**, 336. — [2]) Ber. **27**, 2112—2116. — [3]) J. pr. Chem. [2] **49**, 20—25.

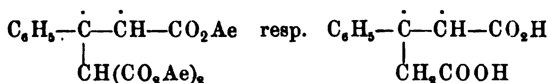
Michael hat früher [1]) gezeigt, dafs durch Addition obiger Natriumderivate zu Estern ungesättigter Säuren der Aethylenreihe, in denen die ungesättigten Kohlenstoffatome in α-β-Stellung zum Carboxäthyl stehen, gesättigte Säuren entstehen. Er ist nun von denselben Natriumverbindungen durch Vereinigung mit Säureestern der Acetylenreihe zu *ungesättigten* Säuren gelangt. 1. Natriummalonsäureester wird durch Behandlung einer Lösung von Malonsäureester in 10 Thln. absolutem Aether mit Natrium dargestellt und zu der Mischung langsam unter Kühlung die äquivalente Menge *Acetylendicarbonsäureester*, ebenfalls in 10 Thln. Aether gelöst, getropft. Nach 12 Stunden wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, gut durchgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestillirt. Da der ölige Rückstand im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar war, wurde er mit Barytwasser verseift, dann mit Salzsäure gelöst, wobei sich Kohlensäure entwickelte, der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gebracht. Das Product war *Aconitsäure*, offenbar durch Kohlensäureabspaltung aus dem zuerst nach der Gleichung



gebildeten vierbasischen Säureester entstanden. 2. In derselben Weise wurde aus *Natriumäthenyltricarbonsäureester* und *Acetylendicarbonsäureester* ein dickflüssiges Oel von der Zusammensetzung erhalten [2]):

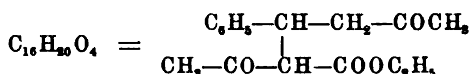


3. *Phenylpropiolsäureester* reagirt auf Natriummalonsäureester viel träger und nur bei längerem Schütteln. Die weitere Behandlung wie oben führte zu einem nicht destillirbaren Oel $C_{18}H_{22}O_6$ und durch Verseifung desselben unter $CO_2$-Abspaltung zu einer *Säure* $C_{11}H_{10}O_4$, welche bei 154 bis 155° schmilzt und „zugespitzte prismatische Platten“ bildet, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_8O_4Ag_2$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. Dem Oel und der Säure werden die Formeln

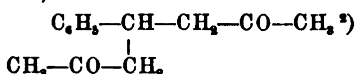


[1]) JB. f. 1892, S. 1721. — [2]) Die angegebene Bildungsgleichung enthält einen Fehler.

zugeschrieben. — Die Methode gestattet hiernach die Darstellung *ungesättigter Säuren*, die auf keine andere Art erhalten werden können. — 4. Durch Schütteln von *Natriumacetessigester* [1]) mit *Benzalaceton* in Aether wird eine Lösung erhalten, aus der sich bald ein farbloses Natriumderivat abscheidet; dieses, mit Aether gewaschen, giebt beim Eintragen in angesäuertes Wasser eine *Verbindung*




die aus heifsem Eisessig oder Aceton in weifsen Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 155 bis 157° (unter Zersetzung) krystallisirt. Sie ist in heifsem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen der Verbindung mit 10 proc. Kalilösung wird ein Oel $C_{13}H_{14}O$ erhalten, das, mittelst Aether extrahirt, im Vacuum unzersetzt bei 197 bis 198,5° siedet. Es wird angenommen, dafs sich zuerst das Diketon




bildet, welches unter Wasserverlust in den Körper $C_{13}H_{14}O$ übergeht. Die allgemeinen Schlufsfolgerungen seien hier übergangen, da sie sich auf angekündigte, später mitzutheilende Versuche stützen. *S.*

---

## Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber Derivate der Aepfelsäure [3]). — Die Verbindungen der Aepfelsäure mit Anilin, Toluidin und Naphtylamin sind schon früher [4]) dargestellt, und die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dieselben untersucht, wobei Acetylderivate entstanden, welche sich in der Hitze in Essigsäure und Fumarsäurederivate spalteten. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Verbindungen verläuft ganz anders. Beim Behandeln von *Aepfelsäuredianilid*, $C_6H_5$–NH–CO–CHOH–$CH_2$–CO–NH–$C_6H_5$, (10 g) unter Zusatz von Benzol (300 g) mit Phosphorpentachlorid (22 g) erhält man *Anilidobernsteinsäureanil*, ($C_6H_5$–NH–CH–CO–, H–CH–CO–)N$C_6H_5$, in farblosen, bei 210 bis 212°

---

[1]) Nicht Natriummalonsäureester, wie in der Ueberschrift dieses Abschnittes steht. — [2]) Die Formel des Originals enthält einen Fehler. — [3]) Ann. Chem. 279, 130—137. — [4]) Ber. 23, 2042; 24, 2001; JB. f. 1890, S. 1036; f. 1891, S. 1674 ff.

schmelzenden, in Wasser, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol fast unlöslichen, in kaltem Benzol und Eisessig sehr schwer, in heifsem Alkohol schwer, in Aceton, Chloroform, heifsem Benzol und Eisessig leicht löslichen Nädelchen. Die gleiche Verbindung entsteht auch neben *maleïnsaurem Anilin*, $C_6H_5NH_3-OCO-CH=CH-CO-O-NH_3C_6H_5$, welches bei 143 bis 144° schmilzt, beim 1¾ stündigen Erhitzen von Maleïnsäure (30 g) mit Wasser (150 g) und Anilin (50 g). *Dichlormaleïndianil*, $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O$, wird ebenfalls bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aepfelsäuredianilid gewonnen und bildet stark goldglänzende, regelmäfsig ausgebildete, bei 186 bis 187° schmelzende, in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer, in heifsem Alkohol und Aceton, in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht lösliche Rhomben. Das schon früher beschriebene *Aepfelsäuredi-p-toluid* [1]), $CH_3-C_6H_4-NH-CO-CH(OH)-CH_2-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das oberhalb 330° schmelzende *Fumarsäuredi-p-toluid* über. Die von Giustiniani [2]) als p-Tolilfumaramid beschriebene, bei 142° schmelzende Verbindung ist wohl richtiger als *Maleïnsäuredi-p-toluid* aufzufassen. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Aepfelsäuredi-p-toluid führt zu anderen Producten, als wie bei dem Anilid. Läfst man gleiche Moleküle von beiden für sich oder bei Gegenwart von Benzol auf einander einwirken, so entsteht einmal *p-Toluidinchlorhydrat*, $CH_3-C_6H_4-NH_2.HCl$, welches nadelförmige, bei 238 bis 240° schmelzende Krystalle bildet, und daneben noch *Chlorbernsteinsäuretolil*, $(Cl-CH-CO-, H-CH-CO-)N-C_6H_4-CH_3$, welches aus Alkohol in sehr feinen, bei 156 bis 158° schmelzenden, in Wasser, Ligroin und Aether sehr schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in kaltem Aceton leicht löslichen Nädelchen krystallisirt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (7 Mol.) auf trockenes Aepfelsäuredi-p-toluid konnten, aufser Toluidinchlorhydrat, andere Producte nicht in reinem Zustande isolirt werden. Läfst man aber Phosphorpentachlorid (3 Mol.) (20 g) auf Aepfelsäuredi-p-toluid (10 g), welches in Benzol (400 g) suspendirt ist, einwirken, so erhält man *Chlorbernsteinsäuredi-p-toluid*, $CH_3-C_6H_4-NH-CO-CH_2-CHCl-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, in kleinen, oberhalb 250° sich ohne zu schmelzen

[1]) C. A. Bischoff, Ber. 24, 2004; JB. f. 1891, S. 1674 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 170; JB. f. 1893, S. 1128.

zersetzenden, in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin sehr schwer, in heifsem Aceton und Eisessig etwas leichter löslichen Wärzchen. Daneben entstanden noch drei Körper, von denen der erste bei 204 bis 207° schmolz und chlorfrei war, und der zweite chlorhaltig war und zwischen 138 und 141° schmolz, während der dritte scheinbar amorph war und zwischen 130 und 135° schmolz. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser drei Körper sind nahezu die gleichen, sie sind unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, Aether und Alkohol und leicht löslich in heifsem Benzol, Aether und Alkohol, sowie in den übrigen Lösungsmitteln.
*Wt.*

Karl Brunner. Bildung von Propyltartronsäure aus den Dibutyryldicyaniden [1]). — Zur Fortsetzung der Synthese von *homologen Tartronsäuren* aus den *dimolekularen Säurecyaniden* [2]) untersuchte Verfasser die Einwirkung von Cyankalium auf Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid. Dieselbe ist nicht mehr so heftig, wie bei den niederen Homologen. Beim Eintragen von gepulvertem Cyankalium (9 g) selbst in das nicht mit Aether verdünnte Anhydrid (20 ccm) tritt keine merkliche Erwärmung ein. Trotzdem stellt man während des Eintragens in kaltes Wasser, schüttelt, so lange es angeht, und läfst 24 Stunden stehen. Dann werden 200 ccm Aether und Eisstückchen zugefügt, die ätherische Lösung sammt mehreren folgenden ätherischen Auszügen der rückständigen Flüssigkeit abdestillirt, der ölige Rückstand bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Er betrug 45 bis 50 Proc. des Anhydrids, roch widerlich lauchartig und war nicht zur Krystallisation zu bringen, obwohl das Verfahren mehrfach abgeändert wurde. Die directe Ueberführung der Cyanide in Propyltartronsäuren durch Kochen mit Salzsäure mifslang, weil diese Tartronsäuren schon nahe bei 100° in Kohlensäure und substituirte Milchsäuren zerfallen. Es wurde daher der Umweg über das Amid gewählt. Eine unter Kühlung mit Eis hergestellte Mischung von dimolekularem n-Butyrylcyanid mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure (72 g concentrirte Säure : 13 g Wasser) bildet erst nach 12 stündigem Stehen eine homogene braungelbe Gallerte; beim Verdünnen derselben mit Eisstückchen scheidet sich das rohe Amid als krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen zuerst aus Aetheralkohol, dann aus Chloroform krystallisirt wird. Es erweicht, so erhalten, bei 150°, schmilzt aber erst bei 162°. Erst durch wiederholtes Um-

[1]) Monatsh. Chem. 15, 747—774. — [2]) JB. f. 1893, S. 1010.

krystallisiren aus heifsem, verdünntem Alkohol wird der constante Schmelzp. 150° erreicht. Das Product ist nach der Molekulargewichtsbestimmung (durch die Siedemethode) *dimolekulares Butyrylformamid (2-Pentanonamid)*, $(C_5H_9NO_2)_2$. Es bildet farblose (mikroskopisch säulenförmige) Krystalle, die sich in kaltem Wasser, Benzol und Aether schwer, in Alkohol und warmem Wasser leicht lösen. Die wässerige, neutral reagirende Lösung bleibt mit Kupferacetat klar. In Kalilauge löst sich das Amid langsam und wird beim Ansäuern nicht wieder gefällt. Die Chloroformmutterlauge (s. oben) enthält eine schon in mäfsiger Wärme sublimirbare Substanz, die aus Aether in grofsen vierseitigen Blättchen krystallisirt und bei 107° schmilzt; sie ist wahrscheinlich das *einfache Butyrylformamid* [1]). Sie giebt beim Erwärmen mit Salzsäure eine *Ketonsäure*, die flüssig, in Wasser leicht löslich ist und mit Phenylhydrazin ein *Hydrazon* liefert, das aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 98° krystallisirt. — *Propyltartronsäure (2-Pentanolsäure-2-Methylsäure)*, $CH_3-CH_2-CH_2C(OH)(COOH)_2$. Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich während des Kochens des dimolekularen Amids (1 Thl.) mit einer Lösung von 2 Thln. Aetzkali in 20 Thln. absolutem Alkohol als gelbes Pulver aus. Es wird nach dreistündigem Kochen und Abkühlen abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Filtrat enthält Buttersäure. Das aus dem Kalisalz durch Bleiacetat gefällte Bleisalz wurde aus kochender 50proc. Essigsäure umkrystallisirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Propyltartronsäure krystallisirt aus dem im Vacuum zur Syrupdicke concentrirten Filtrat in durchsichtigen Krystallen, die nach Graber monoklin sind. Beobachtete Formen: (001), (100), (110). Nach der *b*-Axe gestreckte Täfelchen. Winkel: $110:\bar{1}10 = 57{,}4^0$, $100:110 = 66{,}3^0$. Optische Verhältnisse s. Original. Die klaren Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das im Vacuum bei 40° entweicht; sie schmelzen bei 52 bis 56° im Krystallwasser und beginnen bei 105° sich zu zersetzen. Die entwässerte Säure schmilzt scharf bei 122° unter Gasentwickelung. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether nur die entwässerte. In der wässerigen Lösung (1:10) bewirkt *Kupfersulfat* einen bläulichweifsen Niederschlag, der beim Erwärmen scheinbar gelatinös wird (feine Nadeln); *Kupferacetat* einen im Ueberschufs löslichen Niederschlag, *Baryumacetat* einen amorphen, beim Erwärmen krystallinisch werdenden, *Zink-*

---

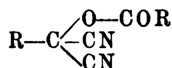
[1]) Moritz (JB. f. 1881, S. 722) giebt als Schmelzpunkt desselben 105 bis 106° an.

*acetat* keinen Niederschlag. Das *Bleisalz*, $C_6H_8O_5Pb$ (lufttrocken), krystallisirt aus heifser Essigsäure in haarfeinen Nadeln und ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser für die Propyltartronsäure charakteristisch. Beim Erhitzen zerfällt die Säure glatt in Kohlensäure und *α-Oxyvaleriansäure*[1]. Das *Zinksalz* derselben, $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, trübt sich beim Eindampfen seiner Lösung. — Auf das rohe Cyanid aus *Isobuttersäure* (s. oben) wirkt Schwefelsäure je nach dem Wassergehalt verschieden ein. Eine Mischung von 72 g 95 proc. Schwefelsäure mit 4 g Wasser giebt gröfstentheils monomolekulares, mit 8 g Wasser gröfstentheils *dimolekulares Amid* (mit 13 g Wasser bleibt das meiste Cyanid ungelöst). Die Darstellung des letzteren geschieht wesentlich wie die der normalen Verbindung, das Filtrat enthält *monomolekulares Amid*, $(CH_3)_2CH-CO-CO-NH_2$. Letzteres krystallisirt aus Aether in farblosen quadratischen Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, Chloroform und kaltem Wasser. Aus warmem Benzol scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig aus. Es sublimirt schon auf dem Wasserbade. Die reine Verbindung schmilzt bei 106 bis 107°[2]. Auf kalter Kalilauge rotirt das Amid wie Campher auf Wasser und löst sich allmählich; beim Ansäuern fallen kleine Blättchen, die bei 130° und nach Wiederholung des Darstellungsverfahrens bei 146° schmelzen. Die Natur dieser Verbindung blieb unklar. Durch Erhitzen mit Salzsäure ($D = 1{,}1$) geht das Amid glatt in *Isobutyrylameisensäure (2-Methyl-3-Butanon-4-Säure)* über. Die Säure ist in Wasser leicht löslich. Sie löst in der Wärme Silbercarbonat unter Bildung des *Silbersalzes*, $C_5H_7O_3Ag$, das sich beim Erkalten in Krystallkörnern abscheidet und in Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist. Das Ammonsalz bleibt mit *Baryumacetat* und *Kupfersulfat* klar, mit *Barytwasser* entsteht beim Kochen eine leichte Trübung. *Eisenchlorid* giebt eine braune, beim Erwärmen grüne Färbung, *Eisenvitriol* eine schwach gelbe. Mit einer warmen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin giebt die wässerige Lösung der Säure einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag von *Phenylhydrazinisobutyrylameisensäure*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt diese bei 129° unter Gasentwickelung. Beim Erwärmen derselben mit 15 proc. alkoholischer Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure unter Bildung eines fäcalartig riechenden Körpers, der nach dem Abdestilliren

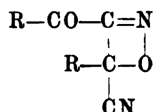
---

[1] Vgl. Menozzi, JB. f. 1884, S. 1138. — [2] Der von Moritz (a. a. O.) angegebene Schmelzp. 125 bis 126° ist unrichtig.

des Alkohols durch Wasserdampf in alsbald erstarrenden Tröpfchen verflüchtigt wird und nach seinem Schmelzpunkt (94°) und sonstigem Verhalten *Skatol* zu sein scheint. (Die Bildung von Skatol ist freilich kaum zu erklären.) Das *dimolekulare Isobutyrylformamid* gleicht in seinem Verhalten vollkommen der normalen Verbindung. Auch bei ihm zeigt sich die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bis zu 148°; die Krystalle bilden dann ganz gleichartige mikroskopische sechsseitige Blättchen. Da dieses Amid beim Erwärmen mit Salzsäure nur Spuren von Kohlensäure entwickelt, konnte die *Isopropyltartronsäure (2-Methyl-3-4-Butanolsäure-3-Methylsäure)*, $(CH_3)_2.CH-C(OH)(COOH)_2$, durch fünfstündiges Erwärmen mit Salzsäure ($D = 1,1$) auf dem Wasserbade und Ausäthern gewonnen werden. Zur Reinigung von Isobuttersäure wurde die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit Kupfersulfat gefällt und der beim Erwärmen krystallinisch gewordene Niederschlag (mikroskopische haarfeine Nadeln) in verdünnter Schwefelsäure gelöst und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand erstarrt nach völliger Verdunstung der letzten Spuren Aether zu einer geruchlosen Krystallmasse; dieselbe krystallisirte aus wenig Wasser in durchsichtigen Krystallkörnern, die bei 149° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzen. Das oben erwähnte *Kupfersalz* ist ein basisches Salz von der Formel $C_6H_7O_5Cu_{1\frac{1}{2}} + H_2O$ (bei 100° getrocknet). Das in trockenem Zustande lichtbeständige *Silbersalz*, $C_6H_8O_5Ag_2$, wurde durch Fällung als amorpher, nach längerem Stehen krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Reactionen einer wässerigen Lösung der Säure (1:10) gegen Schwermetallsalze sind denen der normalen Säure (s. oben) sehr ähnlich. Beim Erhitzen spaltet sich die Isopropyltartronsäure glatt in Kohlensäure und *α-Oxyisovaleriansäure*, die durch ihren Schmelzpunkt (82 bis 83°), die Analyse des *Baryumsalzes*, $(C_5H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$, und das Verhalten des Kupfersalzes identificirt wurde. Nach dieser und den früheren Untersuchungen spalten sich sämmtliche Tartronsäuren von $C_3H_4O_5$ bis $C_6H_{10}O_5$ in Kohlensäure und eine Säure der Glycolsäurereihe. Die Bildung der Tartronsäuren neben den betreffenden Fettsäuren aus den Dicyaniden erklärt sich leicht, wenn man letzteren die Constitutionsformel



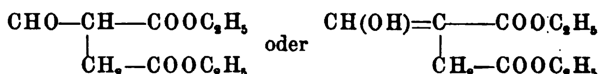

ertheilt. Die von Bouveault für die dimolekularen Säurecyanide aufgestellte Formel



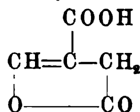
läfst zwar auch die Spaltung in Tartronsäuren und Fettreihen verstehen, ist aber wegen des sonstigen Verhaltens der Dicyanide, besonders gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, nicht haltbar.

*S.*

W. Wislicenus. Ueber den Formylbernsteinsäureester [1]. — Es wird mitgetheilt, dafs K. Hainlein mit einer Untersuchung des *Formylbernsteinsäureesters* beschäftigt ist. Die *Natriumverbindung* desselben entsteht, wenn man ein Gemenge von Bernsteinsäure- und Ameisensäureester auf trockenes, in absolutem Aether suspendirtes Natriumäthylat einwirken läfst. Der Ester wird daraus durch Zersetzen mit Säuren gewonnen und ist am besten durch seine bei 134 bis 136° schmelzende, aus Alkohol krystallisirende *Kupferverbindung*, $(C_9H_{13}O_5)_2Cu$, charakterisirt. Seine Constitutionsformel kann nur



sein; nach letzterer könnte er auch als *Oxymethylenbernsteinsäureester* oder *Oxyitaconsäureester* bezeichnet werden. Dagegen ist die von Anderlini und Borisi [2]) gegebene Formel, wonach er als Succinyloameisensäureester oder Ketoglutarsäureester zu bezeichnen wäre (diese Namen sind von anderer Seite auch schon gebraucht worden), falsch. Der Formylbernsteinsäureester läfst sich zu dem im reinen Zustande bisher nicht bekannten *Itamalsäureester* (Siedep. 110° bei 15 mm) reduciren. Durch Alkalien erleidet er die Säurespaltung in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure. Der Fittig'schen [3]) Formel I



nach könnte die *Akonsäure* das Lacton der zum Formylbernsteinsäureester gehörigen Säure sein.

*S.*

H. Reitter. Zur Kenntnifs der Akonsäure [4]. — Die Mittheilung ist veranlafst durch die vorstehend referirte Abhandlung

---

1) Ber. 27, 3186—3189. — 2) JB. f. 1892, S. 1804. — 3) Im Original verdruckt. — 4) Ber. 27, 3440—3441.

von W. Wislicenus. Die Darstellung der *Akonsäure* wurde dahin abgeändert, dafs die gekochte 10proc. Lösung von Itadibrombrenzweinsäure unter Druckverminderung bis zur beginnenden Krystallisation destillirt wurde. *Akonsäuremethylester* wird am einfachsten erhalten, indem man eine Lösung von Akonsäure (23 g) in Methylalkohol (100 g) 14 Tage stehen läfst, dann im Vacuum verdunstet und den Rückstand aus Aether mit etwas Methylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute 23 g. Schmelzp. 84°. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Akonsäure und Akonsäuremethylester wurden zwei, aus Methylalkohol in weifsen Nadeln krystallisirende Körper von den Formeln $C_{28}H_{24}N_6O_2$ resp. $C_{18}H_{20}N_4O_3$ und den Schmelzpunkten 178 bis 179° resp. 167° erhalten. *S.*

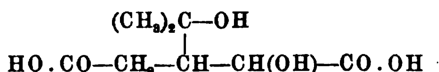
Otto Best. Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols [1]). — Bei der Oxydation von *Carvol* mit Kaliumpermanganat in 4proc. Lösung entsteht, beim Verbrauch von $2^1/_2$ Liter der Oxydationsflüssigkeit auf 30 g Carvol, eine roth gefärbte Flüssigkeit, welche die Kaliumsalze der *Essigsäure* und zweier nicht flüchtigen, organischen Säuren enthält. Die eine dieser nicht flüchtigen Säuren ist flüssig und läfst sich dem Reactionsproducte durch Schütteln mit Aether entziehen, die andere ist krystallinisch und geht nur spurenweise in den Aether über. Zu ihrer Gewinnung wird die Lösung der durch die Oxydation entstandenen Salze mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, die Essigsäure durch Abdampfen unter wiederholtem Wasserzusatz entfernt, und die flüssige, syrupförmige Säure sorgfältig ausgeäthert. Dampft man nun die rückständige wässerige Lösung so weit ein, dafs sich beim Abkühlen eben noch kein Chlorkalium abscheidet, so krystallisirt die feste Säure, welche sich bei weiterer Untersuchung als *Oxyterpenylsäure*, $C_8H_{12}O_5$, erwies, gröfstentheils aus. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist gereinigt. Durch Zersetzen ihres *Silbersalzes*, $C_8H_{11}AgO_5$, mit Salzsäure und Verdunsten des Filtrates läfst sich die Oxyterpenylsäure in ganz reinem Zustande gewinnen. Sie krystallisirt dann in durchsichtigen, farblosen Nädelchen, welche bei 190 bis 192° schmelzen und in Aether, Chloroform, Petroleumäther, sowie in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Die Salze der Oxyterpenylsäure sind mit Ausnahme des Silbersalzes, welches sich aus siedendem Wasser als ein weifses, anscheinend amorphes Pulver abscheidet, gummiartige, meist leicht lösliche Massen. Die Oxyterpenylsäure ist gleichzeitig ein Lacton, wie durch Titriren ihrer wässerigen

---

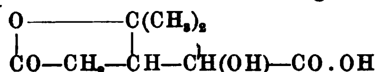
[1]) Ber. **27**, 1218—1225.

Lösung mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge leicht festgestellt werden kann. Die so entstehende *Oxydiaterpensäure* läfst sich jedoch aus ihren Salzen nicht abscheiden; bei der Zersetzung ihres Kaliumsalzes mit Salzsäure entstand wieder die bei 190 bis 192° schmelzende *Oxyterpenylsäure*. Das *Silbersalz der Oxydiaterpensäure*, $C_8H_{12}Ag_2O_6$, konnte in Form eines weifsen Niederschlages erhalten werden. Mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt, liefs sich aus diesem Niederschlag wieder Oxyterpenylsäure und aufserdem das gleich zu erwähnende, in Aether leicht lösliche Dilacton vom Schmelzp. 129° gewinnen. Bei der Reduction der Oxyterpenylsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei 120 bis 130° bildet sich die gewöhnliche *Terpenylsäure*, welche sich beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in wasserhellen, blätterigen Krystallen vom Schmelzp. 55 bis 56° abscheidet. Der *Oxyterpenylsäure-Methylester*, $C_8H_{11}(CH_3)O_5$, läfst sich als ein dickes, helles Oel erhalten, wenn oxyterpenylsaures Silber mit einem Ueberschufs von Jodmethyl übergossen, die Mischung nach 24 Stunden im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen und letzterer verdunstet wird. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid im Rohr auf 100 bis 105° entsteht aufser dem Methylester das krystallinische Dilacton $C_8H_{10}O_4$ vom Schmelzp. 129°, derselbe Körper bildet sich auch bei der Destillation des Methylesters unter gewöhnlichem Druck, sowie bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz der zweibasischen Oxydiaterpensäure. Dieser bei 129° schmelzende, in Aether lösliche krystallinische Körper $C_8H_{10}O_4$, das *Dilacton* der *Oxydiaterpensäure*, läfst sich in guter Ausbeute bei der Destillation der Oxyterpenylsäure im Vacuum oder bei zweistündigem Erhitzen dieser Säure im Oelbade auf 195 bis 200° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Weingeist leicht reinigen. Die wässerige Lösung des Dilactons nimmt bald saure Reaction an; durch Titration derselben mit $^1/_{10}$-Normalkali läfst sich die Doppellactonnatur der Verbindung beweisen. Beim Erwärmen des Dilactons mit etwas mehr als 2 Mol. Aetzkali in verdünnter wässeriger Lösung entsteht, wie durch die Analyse des Silbersalzes $C_8H_{12}Ag_2O_6$ nachgewiesen wurde, zunächst das Kaliumsalz der *Oxydiaterpensäure*. Wird die alkalische Lösung dieses Salzes mit der dem angewandten Aetzkali äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und der beim Eindampfen hinterbleibende Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so geht in diesen eine organische Substanz über, aus der das *Dilacton* vom Schmelzp. 129° und die bei 190 bis 192° schmelzende *Oxyterpenylsäure* gewonnen werden

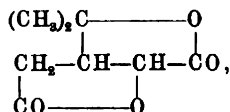
können. — Die Constitution der *Oxydiaterpensäure* läfst sich durch die Formel:



ausdrücken. Durch Abspaltung von Wasser entsteht aus der Oxydiaterpensäure theils die sehr beständige *Oxyterpenylsäure*:



theils das *Dilacton*:



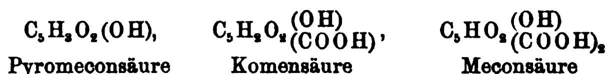
in welches die Oxyterpenylsäure bei einer Temperatur von 190 bis 200° übergeht. *Se.*

Auf vorstehende Arbeit bezieht sich eine *Prioritätsreclamation* von O. Wallach[1]), auf welche O. Best[2]) erwidert. Den Ausführungen Wallach's ist zu entnehmen, dafs die Säure $C_8H_{12}O_5$ [*Oxyterpenylsäure*[3])] sich sehr leicht farblos und gut krystallisirt erhalten läfst. Sie schmilzt unter Wasserabgabe bei 192,5°. Das Silbersalz, $C_8H_{11}O_6Ag$, der Säure fällt aus dem Ammoniaksalz auf Zusatz von Silbernitrat sofort rein weifs aus. Das Best'sche Dilacton $C_8H_{10}O_4$ entsteht beim Erhitzen der Säure $C_8H_{12}O_5$ oder bei ihrer Destillation unter vermindertem Druck. Aus der Säure $C_8H_{12}O_5$ läfst sich aufser *Terpenylsäure* noch eine mit Terpenylsäure isomere zweibasische Säure gewinnen, welche ausgezeichnet krystallisirt und bei 94 bis 95° schmilzt. — Demgegenüber bemerkt Best, dafs unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen aus der *Oxyterpenylsäure*, $C_8H_{12}O_5$, nur *Terpenylsäure* entsteht. Die Reactionen der Lactonsäure (Oxyterpenylsäure), $C_8H_{12}O_5$, und ihres Dilactons, $C_8H_{10}O_4$, (Schmelzp. 129°) lassen sich nicht durch die gewöhnlichen Structurformeln, sondern nur mittelst der Stereoisomerie befriedigend erklären. *Se.*

A. Peratoner u. R. Leone. Untersuchungen in der Gruppe der Pyrone. IV. Ueber eine Synthese der Komensäure und über die Chloropyromeconsäure[4]). — Zwischen Pyromeconsäure, Komensäure und Meconsäure hatte Ost den durch die folgenden Formeln:

---

[1]) Ber. 27, 1495—1496 („Ueber Oxydationsproducte des Carvons"). — [2]) Ber. 27, 3333—3335 [„Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols (Carvons) mit Permanganat. Erwiderung"]. — [3]) Vergl. vorstehendes Referat. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, II, 75—85.


$C_5H_3O_2(OH)$, $C_5H_2O_2{(OH) \atop (COOH)}$, $C_5HO_2{(OH) \atop (COOH)_2}$

Pyromeconsäure Komensäure Meconsäure

ausgedrückten Zusammenhang vermuthet, dessen Richtigkeit aber noch zu beweisen war. Die Verfasser haben versucht, aus Pyromeconsäure und Kohlensäureanhydrid zur Komensäure zu gelangen, was eine Analogie der Pyromeconsäure mit den aromatischen Phenolen erwiesen hätte. Zur Darstellung der *Pyromeconsäure* wurde *Meconsäure* in kleinen Portionen in dem einen Schenkel eines rechtwinkelig gebogenen Verbrennungsrohres durch ein Bleibad schnell auf 260° und dann langsam bis 310° erhitzt. Die in dem kälteren Theile des Rohres gesammelte Substanz wurde mit Chloroform behandelt und der Rückstand mit heifsem Wasser extrahirt. Das erste Lösungsmittel löst die Pyromeconsäure, während das zweite die daneben entstandene Komensäure löst. Die Pyromeconsäure wurde in das Natriumsalz $C_5H_3O_3Na$ übergeführt, indem man auf ihre Benzollösung Natriumdraht einwirken liess, und das durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigte gelbliche Salz während längerer Zeit bei 180° unter Druck mit Kohlensäure behandelte. Das entstandene Product enthält viel unveränderte Pyromeconsäure, welche durch Chloroform entfernt wurde, neben etwa 10 Proc. Komensäure, welche in Form ihres Aethyläthers (leichte, seidenglänzende Nädelchen, Schmelzp. 126°) nachgewiesen wurde. Die gelungene Ueberführung der Pyromeconsäure in Komensäure beweist also den von Ost vermutheten Zusammenhang und zeigt, dafs die erstere Verbindung als ein Phenol des Pyrons aufzufassen ist. Dies wurde auch durch ihr Verhalten gegenüber Sulfurylchlorid bewiesen, denn sie wird ähnlich den aromatischen Phenolen leicht chlorirt. Die dabei entstehende Substanz wird aus Chloroform umkrystallisirt; sie sublimirt leicht und stellt eine *Chloropyromeconsäure*, $C_5H_3O_3Cl$, dar. Diese neue Chlorverbindung bildet flache Nadeln vom Schmelzp. 181°, ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in heifsem Wasser leicht löslich und färbt die Ferrisalze intensiv roth. Die Komen- und Meconsäure reagiren nicht mit Sulfurylchlorid, sie verhalten sich in dieser Hinsicht wie die aromatischen Oxysäuren. *Mio.*

K. Landsteiner. Ueber Cholsäure [1]). — Lassar-Cohn [2]) erhielt durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Cholsäure Dehydrocholsäure. Der Verfasser hat gefunden, dafs Dehydrochol-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 285—288. — [2]) JB. f. 1892, S. 2219.

säure, $C_{24}H_{34}O_5$, in Eisessig durch Brom substituirt wird. 6 g *Dehydrocholsäure* werden in 240 ccm Eisessig gelöst und mit 2,4 g trockenem Brom versetzt. Nach einer bis einigen Stunden beginnt die Reaction, die Farbe des Broms verschwindet vollständig; auf Zusatz von Ligroin fällt *Monobromdehydrocholsäure*, $C_{24}H_{33}BrO_5$, in mikroskopischen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden theils kurze Prismen, theils feine Nadeln erhalten; beim Krystallisiren der ersteren aus Aceton entstanden theils kleine Nadeln, theils oktaëderähnliche Krystalle vom Schmelzp. 160 bis 163°, während die feinen Nadeln wieder Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 173° gaben. Beide haben dieselbe Zusammensetzung. Beim Erwärmen der Substanz mit Natriumacetat und Eisessig wird Bromwasserstoff gebildet, ebenso in der Kälte mit Soda. Dehydrocholsäureester verhält sich gegen Brom wie die Säure. Die Monobromsäure läſst sich noch weiter bromiren, das Product krystallisirt aus Benzol in strahligen Rosetten. Eine Lösung von *Biliansäure* in Eisessig nimmt ebenfalls Brom unter Substitution auf, aber viel langsamer als Dehydrocholsäure. Letztere Säure entsteht auch, wie am Schluſs mitgetheilt wird, durch Eintragen von Cholsäure in 20 Thle. gut gekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,47. Eine Lösung von Dehydrocholsäure in Soda färbt sich mit alkalischem Diazobenzol intensiv roth und Salzsäure erzeugt eine rothe Fällung. *S.*

Lassar-Cohn. Die krystallisirbaren Säuren der menschlichen Galle [1]. — Aus der Menschengalle hat bereits Bayer [2] eine krystallisirte Säure abgeschieden, welche von Schotten [3] als ein Gemisch von Fellinsäure und Cholalsäure erkannt wurde. Unter Benutzung seiner bei der Untersuchung der Rindergalle angewandten Methode [4] verarbeitete Lassar-Cohn frische menschliche Galle in folgender Weise: Die Galle wird mit 6 proc. Kalilauge [5] 24 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, das Alkali mit Kohlensäure neutralisirt, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und die organischsauren Alkalisalze mittelst 90 proc. Alkohol ausgezogen. Diese alkoholische Lösung wird mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und mit 10 proc.

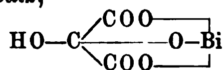
[1] Ber. 27, 1339—1346; Zeitschr. physiol. Chem. 19, 563—573. — [2] JB. f. 1878, S. 1004; f. 1879, S. 965 f. — [3] JB. f. 1886, S. 1848; f. 1887, S. 2334. — [4] JB. f. 1892, S. 2219 ff. — [5] Mylius (JB. f. 1886, S. 1848 ff.; f. 1887, S. 2333) wendet Natronlauge anstatt Kalilauge zur Verseifung der Galle an. Die Benutzung von Kalilauge ist jedoch vorzuziehen, weil der schlieſslich erhaltenen alkalischen Lösung der organischen Kaliumsalze letztere durch Schütteln mit Alkohol entzogen werden können.

Chlorbaryumlösung gefällt. Aus den so erhaltenen, in Alkohol unlöslichen Baryumsalzen wurden *Stearinsäure*, *Palmitinsäure* und *Oelsäure* abgeschieden; von diesen Säuren enthält die Menschengalle 0,203 Proc. Die von den Baryumsalzen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure ausgefällt und das erhaltene Harz aus Eisessig umkrystallisirt. Es liefs sich so eine in Prismen krystallisirende Säure vom Schmelzp. 169° gewinnen, welche als die *Fellinsäure* Schotten's [1]) erkannt wurde. Der Fellinsäure kommt die Formel $C_{23}H_{38}O_4$ zu [2]). — Die Rohsäure aus einer zweiten Portion Galle wurde mit der Mutterlauge von der Fellinsäure zusammen verarbeitet, indem das Ganze in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure die Gallensäuren wieder ausgefällt wurden. Letztere liefsen sich bis auf etwas Harz fast vollständig mit alkoholhaltigem Aether ausschütteln. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde in Aceton gelöst und die Lösung mit Petroleumäther versetzt, wodurch sich ein helles Harz ausschied, in welchem sich einige Krystalle von Fellinsäure befanden. Das von der Fellinsäure getrennte Harz wurde in Ammoniakwasser gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt und das so erhaltene Baryumsalz aus 40 proc. Alkohol umkrystallisirt. Nach der Ueberführung des Baryumsalzes in das Natriumsalz, der Zersetzung des letzteren mit Salzsäure, Ausschütteln der so erhaltenen Fällung mit alkoholhaltigem Aether, Verdunsten des Extractionsmittels und nochmalige Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol liefsen sich prachtvolle Krystalle von *Cholalsäure*, $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$, erhalten, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthielt. Die Säure war mit der von Schotten [3]) aus Rindergalle erhaltenen Cholalsäure vollständig identisch und gab insbesondere die charakteristische Blaufärbung mit Jod-Jodkaliumlösung [4]). In der alkoholischen Restmutterlauge des Baryumsalzes der Cholalsäure wurde *Fellinsäure* nachgewiesen. Die oben erwähnte Rohsäure besteht somit aus Cholalsäure und *Fellinsäure*. Aufser diesen beiden Säuren und den drei Fettsäuren konnten ferner *Cholesterin* und *Choleïnsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$, in der mit Alkalien gekochten Menschengalle aufgefunden werden. *Se.*

[1]) JB. f. 1887, S. 2334. — [2]) Nach Schotten (daselbst) hat die Fellinsäure die Formel $C_{23}H_{40}O_4$. — [3]) JB. f. 1886, S. 1848. — [4]) JB. f. 1887, S. 2263.

## Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

H. Caufse. Synthese der Mesoxalsäure und das Wismuthmesoxalat [1]). — Auf folgende Art gelingt die Oxydation des *Glycerins* zu *Mesoxalsäure*: In einer Mischung von 100 ccm Salpetersäure ($D = 1,39$) und 250 ccm gesättigter Salpeterlösung löst man basisches Wismuthnitrat bis zur Sättigung und erwärmt gegen 50° in Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren Salzes. Die filtrirte Lösung wird mit einem Drittel ihres Gewichts Glycerin vermischt und in halb gefüllten Kölbchen von 150 ccm Inhalt bis zum Erscheinen von Gasblasen erhitzt, worauf das Erhitzen sofort unterbrochen wird. Es tritt bald eine mehr oder minder heftige Reaction ein unter Entweichen von Stickstoffdioxyd und Kohlensäure; sobald sie nachläfst, scheidet sich *mesoxalsaures Wismuth* in kleinen, glänzenden Krystallen aus, die unter dem Mikroskop als rhomboidale Tafeln erscheinen, von der Formel $C_3HO_6Bi$, so dafs sie ein *basisches Salz*,




darstellen. Es wird durch Wasser erst beim Kochen zersetzt, unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure. Ebenso verhält es sich gegen verdünnte Mineralsäuren. Beim Erwärmen mit concentrirten Alkalilösungen tritt Schwärzung ein (wie mit Glycose). Essigsäureanhydrid läfst es bei 100° ohne Veränderung. Das noch nicht beschriebene *saure Kaliummesoxalat*, $C(OH)_2(COOK)COOH + H_2O$, bildet grofse, farblose, zerfliefsliche Krystalle, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird seine Lösung mit Antimonoxyd gekocht und kochend filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von *mesoxalsaurem Antimonoxydkali*, $C_3H_2(SbO)KO_6 + H_2O$, aus, welche aus rosettenförmig gruppirten mikroskopischen Prismen bestehen: der Brechweinstein der Mesoxalsäure. *S.*

F. Pollak. Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure [2]). — A. Schöyen hat 1864 durch Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal und Verseifung des wahrscheinlich entstandenen Cyanhydrins mit KOH ein vermuthliches Isomeres der Weinsäure dargestellt, das er Glycoweinsäure nannte. Strecker [3]) gelang es, durch Verseifung des

[1]) Compt. rend. **119**, 228—231; Bull. soc. chim. [3] **11**, 693—698. — [2]) Monatsh. Chem. **15**, 469—471. — [3]) JB. f. 1868, S. 535.

hypothetischen Glyoxalcyanhydrins mit HCl eine von dieser Säure verschiedene Substanz zu erhalten, die er als Traubensäure erkannte. Verfasser stellte sich die Aufgabe, die widersprechenden Angaben zu prüfen, insbesondere das aus Glyoxal und Blausäure entstehende Product zu isoliren. Das angewandte Glyoxal wurde mit geringen, der Verbesserung der Ausbeute dienenden Abänderungen nach der Methode von Forcrand[1]) gewonnen. Insbesondere wurde der mit Paraldehyd, $H_2O$ und $HNO_3$ beschickte Cylinder mit Eiswasser gekühlt, und nach beendigter Reaction wurden die flüchtigen Producte nicht abgedampft, sondern im Vacuum abdestillirt, ebenso auch zum Schluſs die überschüssige Essigsäure und das Wasser, wodurch die Ausbeute von 18 auf 24 Proc. erhöht wurde. Das Product wurde in 25 proc. alkoholischer Lösung angewandt. — *Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Glyoxal:* In einer verschlieſsbaren Flasche wurden 120 ccm der 25 proc. alkoholischen Glyoxallösung mit alkoholischer Blausäure in etwa 5 proc. Ueberschuſs versetzt und in geschlossenem Gefäſs während einer Stunde auf 80 bis 90° im Wasserbade erhitzt. Zu langes Erwärmen, Erhitzen auf höhere Temperatur und gröſserer Ueberschuſs an Blausäure wirken schädlich. Nach Abdestilliren des Alkohols im Vacuum hinterbleibt eine braungelbe, dickflüssige Masse, welche nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Diese wird hierauf mit einer groſsen Menge absoluten Aethers aufgenommen, wodurch harzige Bestandtheile (*A*) abgeschieden werden. Die ätherische Lösung wird, unter Zusatz von kohlensaurem Kalk (um freie Säuren abzustumpfen), über $CaCl_2$ getrocknet. Nach völliger Neutralisation destillirt man einen Theil des Aethers bei möglichst niedriger Temperatur ab und verdunstet den Rest langsam im Vacuum. Hat die Lösung syrupöse Consistenz angenommen, so beginnt eine Krystallausscheidung, die nach mehrtägigem Stehen das Ganze breiig erstarren macht. Dieselbe (*B*) wird an trockener Luft von der syrupösen Mutterlauge (*C*) befreit. *B* stellt nunmehr ein schwach braun gefärbtes, in Wasser sehr leicht lösliches, aber in wässeriger Lösung unter Entwickelung von Blausäure zersetzliches Product dar. Nochmals in Aether gelöst, scheidet es noch geringe Mengen des Productes *A* ab und bildet nach Behandlung mit Thierkohle und Abdunsten des Aethers im Vacuum prachtvolle, glänzende, farblose Krystalle in wechselnder Ausbeute (zwischen 5 und 20 Proc.). Die (monoklinen) Krystalle werden, besonders wenn sie nicht vollkommen trocken sind,

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1029.

beim Liegen undurchsichtig und bräunen sich. Völlig rein sind sie beständiger und lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Schmelzpunkt um 131° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Amylalkohol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die Analyse und die mittelst Siedepunktserhöhung in ätherischer Lösung vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung der von Ad. Stengel krystallographisch untersuchten Substanz führten zu der Formel CN–CH(OH)–CH(OH)–CN, *Glyoxaldicyanhydrin* oder *Mesoweinsäurenitril.* Bestätigt wird diese Formel durch den Umstand, dafs der Körper ein *Diacetylproduct* bildet. Dasselbe wird dargestellt, indem man Glyoxaldicyanhydrin in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid löst und durch einige Stunden auf ca. 60° erwärmt. Nach dem Abdunsten des Anhydrids hinterbleibt eine zähflüssige Masse, welche beim Reiben mit dem Glasstabe unter starker Wärmeentwickelung krystallinisch erstarrt. In Aether gelöst und mit Thierkohle behandelt, zeigt sie sich nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Form farbloser, glänzender, wohlausgebildeter, prismenförmiger Krystalle, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Schmelzp. 75 bis 77°. Schwach süfser Geschmack. Ausbeute 85 bis 90 Proc. Die Analyse der von v. Lang krystallographisch untersuchten Substanz führte zu der Formel $C_8H_8N_2H_4$ = CN–CH($OC_2H_3O$)–CH($OC_2H_3O$)–CN. Beide beschriebenen Substanzen erwiesen sich als optisch inactiv. Es konnte also nur Traubensäure oder Mesoweinsäure bei der Verseifung entstehen. Strecker erhielt bei der gleichzeitigen Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal Traubensäure. Verfasser erhielt dagegen aus seinem Nitril nur Mesoweinsäure: 4 g des unreinen Nitrils, in wenig Wasser gelöst und mit 24 g einer 22 proc. Salzsäure versetzt, wurden vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und drei Stunden auf dem Sandbade gekocht. Die dunkel gefärbte Lösung, die auf Zusatz von Kali stark Ammoniak entwickelte, wurde behufs Entfernung der HCl zur Trockene gedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die mit Silberoxyd behandelte Lösung mit basischessigsaurem Bleioxyd gefällt. Das Bleisalz wurde mit $H_2S$ zersetzt und gab, vom PbS befreit, ein Filtrat, das, mit Thierkohle entfärbt und concentrirt, nach kurzer Zeit Krusten abschied, die alle charakteristischen Reactionen der Mesoweinsäure zeigten, als welche sie durch Analyse, Schmelzpunkt und Darstellung des typischen Kalksalzes erkannt wurden. Ausbeute 75 Proc. Genaue Untersuchungen ergaben ferner, dafs Mesoweinsäure das

*einzige*, bei der Hydrolyse entstandene Product war. Um den Widerspruch mit den Angaben Strecker's, der nur Traubensäure fand, zu erklären, nimmt Verfasser an, daſs dieser bei der Hydrolyse zu lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzt und dadurch gemäſs den Beobachtungen Dessaigne's die primär entstandene Mesoweinsäure in Traubensäure umgelagert hat, oder daſs Strecker die Mesoweinsäure übersah, indem er von zwei erhaltenen Kalksalzen nur das in Essigsäure unlösliche untersuchte, während die nicht untersuchte essigsaure Lösung das Kalksalz der Mesoweinsäure enthalten haben könnte, das in frisch gefälltem Zustande nach Przybytek[1]) sehr leicht in Essigsäure löslich ist. Da die vom Mesoweinsäurenitril abgesaugte zähe Mutterlauge (*C*) aller Voraussicht nach noch diese Substanz enthalten muſste, die sich aber nach längerem Stehen nicht in wesentlichen Mengen abschied, so wurde die Abtrennung mit Hülfe der Acetylverbindung durchgeführt: Eine Lösung von 50 g des Rückstandes in 200 ccm Essigsäureanhydrid wurde mehrere Stunden auf etwa 60° erwärmt und hierauf durch Destillation im Vacuum von Essigsäureanhydrid befreit. Der noch warme Rückstand wurde in ca. 1 Liter Aether eingegossen, die Lösung von den dabei entstandenen harzigen Producten abfiltrirt, der Aether verjagt und so nach mehrstündigem Stehen reichliche Mengen noch ziemlich gefärbter Krystalle erhalten, die durch Abgieſsen von den Mutterlaugen befreit wurden und sich als ein Gemenge beider Acetylproducte erwiesen. Bei der Vacuumdestillation seiner ätherischen Lösung (300 mm Druck) schied sich ein niedriger schmelzendes Gemenge am Rande der Schale aus, während sich am Boden höher schmelzende Krystalle absetzten. Letztere wurden bis zum constanten Schmelzpunkte (97 bis 98°) umkrystallisirt. Sie bilden völlig geschmacklose, prächtig glänzende, derbe Krystallnadeln, die in Wasser löslich sind. Aus concentrirter Essigsäure krystallisiren sie in groſsen Tafeln oder Prismen, die von v. Lang krystallographisch untersucht wurden. Die Analyse und die wiederum mittelst Siedepunktserhöhung vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung wiesen auf die Formel $C_8H_8N_2O_4$ hin, also auf ein *Isomeres* des beschriebenen *Diacetylmesoweinsäurenitrils*. Da es sich als ebenfalls optisch inactiv erwies, muſste durch Hydrolyse des letzterhaltenen Productes *Traubensäure* entstehen. 6 g des reinen Acetylproductes wurden mit 20,5 g 22 proc. Salzsäure versetzt und genau so behandelt, wie bei der Darstellung der

[1]) JB. f. 1884, S. 1129.

Mesoweinsäure angegeben wurde. Auch das Reactionsproduct wurde in gleicher Weise aufgearbeitet. Die erhaltene Säure bildet glasglänzende, trikline Tafeln, die in Wasser schwerer löslich sind als Mesoweinsäure. Die von v. Lang vorgenommene krystallographische Untersuchung derselben, die Zahlen der Analyse, Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt und chemisches Verhalten lassen sie mit völliger Gewifsheit als *Traubensäure* erkennen. Ausbeute: 84 Proc. Es wurde keine Spur Mesoweinsäure gebildet. Da das Traubensäurenitril nicht aus der Masse *C* direct isolirt werden konnte, versuchte Verfasser, es aus dem Acetylderivat zu gewinnen, was aber an der Zersetzlichkeit des Körpers scheiterte. Ebenso negativ verliefen Versuche, das Traubensäurenitril durch Umlagerung von Mesoweinsäurenitril und das Diacetyltraubensäurenitril durch Umlagerung von Diacetylmesoweinsäurenitril zu erhalten. Indessen haben diese negativen Versuche insofern ein Interesse, als sie den Beweis erbringen, dafs das aus der Masse *C* erhaltene Diacetyltraubensäurenitril nicht erst bei der Acetylirung durch Umlagerung entstanden ist. Verfasser nimmt an, dafs sich das Nitril der Traubensäure bei langem Stehen durch freiwillige Umlagerung des primär entstandenen Mesoweinsäurenitrils gebildet habe. Die den angeführten Thatsachen, wie auch den Strecker'schen Versuchen widersprechenden Angaben Schöyen's dürften nach des Verfassers Meinung wohl darauf zurückzuführen sein, dafs dieser sein Reactionsproduct nicht zu reinigen vermochte. Die „Glycoweinsäure" Schöyen's dürfte ein Gemisch von Glycolsäure und Mesoweinsäure gewesen sein. Erstere mufs bei der Hydrolyse mittelst Alkali aus dem dem Additionsproduct aus Glyoxal und Blausäure beigemengten freien Glyoxal entstanden sein. In der That enthielten auch bei den vorliegenden Versuchen die zähen Laugen *C* noch viel unverändertes Glyoxal, welches durch Darstellung seines Phenylhydrazons nachgewiesen wurde. *Kn.*

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber Derivate der Weinsäure [1]. — Ueber die Darstellung des *Weinsäuredianilids* haben schon C. A. Bischoff und O. Nastvogel [2], sowie auch H. Polikier [3] berichtet. Den Angaben ist nur hinzuzufügen, dafs das reine *Tartranilid* bei 263 bis 264° schmilzt. Durch Essigsäureanhydrid wird es in das *Diacetylweinsäureanilid*, $C_{20}H_{20}N_2O_6$, übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 214 bis 215° gefunden

[1]) Ann. Chem. 279, 138—152. — [2]) Ber. 23, 2048; JB. f. 1890, S. 1037. — [3]) Ber. 24, 2959; JB. f. 1891, S. 877 ff.

wurde, während H. Polikier (l. c.) den Schmelzpunkt des Diacetylderivats zu 227° und den des Triacetylproductes zu 216° angiebt. Das Diacetylweinsäureanilid bildet farblose, silberglänzende, in Wasser, Alkalien und Mineralsäuren unlösliche, in Ligroin schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff lösliche Nadeln. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf Weinsäuredianilid (5 g) bei Gegenwart von Benzol erhält man neben dem goldgelbe, bei 186 bis 187° schmelzende Krystalle darstellenden *Dichlormaleïndianil*, $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$, das schon von Reifsert und Tiemann[1]), sowie von Michael[2]) und von W. Wislicenus und Spiro[3]) beschriebene *Anilidomaleïnanil*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches in gelben, kurzen, bei 235° schmelzenden Prismen krystallisirt und beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid verschiedene, hoch gelb gefärbte, sehr schwer zu trennende Verbindungen giebt, von denen eine bei 170 bis 172° schmilzt und die Constitution eines *Anilanilidochlorbernsteinsäuremonoanilids*, $C_{22}H_{18}N_3ClO_3$, besitzt. Die Versuche, das Anilidomaleïnanil zu der im reinen Zustande bei 205° schmelzenden Dianilidobernsteinsäure bezw. deren Anil zu reduciren, führten nicht zum Ziel. Das bei der Einwirkung von Anilin (4 Mol.) auf Chlorfumarsäurechlorid (1 Mol.) in Chloroformlösung entstehende und längliche, fast farblose, bei 186° schmelzende, in Wasser, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlösliche, in Benzol, Chloroform und Eisessig in der Hitze lösliche Nadeln bildende *Chlorfumarsäuredianilid*, $C_{16}H_{13}N_2ClO_2$, konnte unter den Einwirkungsproducten von Phosphorpentachlorid auf Tartranilid nicht aufgefunden werden. Das schon von C A. Bischoff und O. Nastvogel (l. c.) beschriebene *Weinsäuredi-p-toluid*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, lieferte beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid verschiedene Verbindungen, einmal eine gelbe, gut ausgebildete, bei 198 bis 199° schmelzende, in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin schwer, in Wasser nicht lösliche Prismen darstellende *Verbindung*, $C_{18}H_{15}N_2ClO_2$, welche als *Toluidochlormaleïntolil* oder als *Tolilchlorbernsteinsäuretolil* aufgefafst werden kann, ferner eine *Verbindung*, $C_{18}H_{15}N_2Cl_3O$, welche weifse, bei 192 bis 192,5° schmelzende, in allen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, aber in der Hitze in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig

---

[1]) Ber. 19, 626 und 1644; 20, 3105; vgl. auch Reifsert, Ber. 26, 1758; JB. f. 1886, S. 1342 und 1501 f.; f. 1887, S. 1951 f.; f. 1893, S. 1123. — [2]) Ber. 19, 1377; JB. f. 1886. S. 1293 ff. — [3]) Ber. 23, 3350; JB. f. 1890, S. 1441.

lösliche Nadeln bildet, dann einen in gelben, nadelförmigen, bei 186° schmelzenden Krystallen erscheinenden *Körper*, $C_{26}H_{24}N_3ClO_3$, welcher möglicher Weise die Constitution eines *Toliltoluidochlorbernsteinsäuremonotoluids* besitzt, und unter Umständen auch phosphorhaltige Körper, von denen einer von der Formel $C_{35}H_{31}N_3ClPO_7$ ein scheinbar amorphes, farbloses, bei 220 bis 221° schmelzendes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver darstellte. Das durch Erhitzen von Weinsäure (1 Mol.) mit α-Naphtylamin (2 Mol.) auf 180° gewonnene *Weinsäuredi-α-naphtalid*, $C_{24}H_{10}N_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 214° schmelzenden, in Ligroin und Benzol schwer, in Aether, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln und giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das *Diacetylweinsäuredi-α-naphtalid*, $C_{28}H_{24}N_2O_6$, welches bei 260° schmelzende, farblose, in Alkohol, Ligroin, Aether, kaltem Chloroform und Benzol sehr schwer, in heifsem Chloroform und Benzol, sowie in Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nadeln bildet. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Weinsäuredi-α-naphtalid entsteht neben dem schon von Kühn[1]) und A. W. Hofmann[2]) beschriebenen, in farblosen, bei 160 bis 161° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Benzoyl-α-naphtalid*, $C_{17}H_{13}NO$, *Dibenzoylweinsäure-α-naphtalid*, $C_{28}H_{19}NO_6$, welches in ganz kleinen, farblosen, unter Zersetzung zwischen 215 und 217° schmelzenden, in Ligroin, Aether und Wasser, ferner in kaltem Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol und Alkohol sehr schwer, in kaltem Aceton und Chloroform, sowie in heifsem Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol und Alkohol leichter löslichen Wärzchen krystallisirt. Das analog der α-Verbindung dargestellte *Weinsäuredi-β-naphtalid*, $C_{24}H_{20}N_2O_4$, bildet, aus Anilin krystallisirt, bei 280° schmelzende, luftbeständige, silberglänzende, in sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättchen. Beim Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid entsteht das farblose, glänzende, bei 240° schmelzende, in allen Lösungsmitteln aufser Aceton und Eisessig schwer lösliche Nadeln bildende *Diacetylweinsäuredi-β-naphtalid*, $C_{28}H_{24}N_2O_6$, und bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf dasselbe erhält man neben dem schon von Klopsch[3]) beschriebenen, in kleinen, farblosen, bei 157° schmelzenden Nadeln erscheinenden *Benzoyl-β-naphtalid*, $C_{17}H_{13}NO$, noch das in weifsen, bei 179 bis 180° schmelzenden, in Wasser, Ligroin, Schwefel-

[1]) Ber. 18, 1477; JB. f. 1885, S. 845 f. — [2]) Ber. 20, 1798; JB. f. 1887, S. 1320 ff. — [3]) Ber. 18, 1585; JB. f. 1885, S. 914 f.

kohlenstoff, kaltem Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig schwer, in heifsem Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig leichter löslichen Warzen krystallisirende *Dibenzoylweinsäure-β-naphtalid*, $C_{28}H_{19}NO_6$. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Weinsäuredinaphtalide entstehen gelbe, chlorhaltige Körper, welche aber nicht näher untersucht sind. *Wt.*

C. A. Bischoff. Ergebnisse der Studien über die Derivate der ein- und zweibasischen α-Oxysäuren [1]). — Bezüglich der theoretischen Schlufsfolgerungen, welche Bischoff aus den zur Prüfung seiner dynamischen Hypothese [2]) von ihm und P. Walden [3]) unternommenen Untersuchungen über Derivate der Glycolsäure, der Milchsäure, der beiden α-Oxybuttersäuren, der Mandelsäure, Aepfelsäure und Weinsäure zieht, mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Wt.*

J. A. Roelofsen. Ueber die Löslichkeit des Weinsteins in Alkohol von verschiedener Stärke bei verschiedener Temperatur [4]). — Die Löslichkeit von Weinstein wurde in Alkohol von 30 bis 0 Gew.-Proc. bestimmt und zwar innerhalb eines Temperaturbereiches von 0 bis 50° in Abständen von je 5°. Die gelösten Mengen Weinstein wurden durch Titriren ermittelt. Der Verfasser stellt die erhaltenen Resultate in Tabellen und Curven dar, aus welchen hervorgeht, dafs die Löslichkeit mit dem Wassergehalt und der Temperatur ziemlich beträchtlich wächst. *Bts.*

P. Adam. Ueber die Brechweinsteine [les émétiques] [5]). — Es werden die Gründe zusammengestellt und erörtert, welche für die Auffassung von Jungfleisch sprechen, dafs im *Brechweinstein* und den *analogen Verbindungen*, welche andere organische Oxysäuren mit Antimonoxyd, arseniger Säure, Borsäure bilden, diese Oxyde nicht in eine Carboxyl-, sondern in eine Hydroxylgruppe eintreten, so dafs der Brechweinstein und sein Analogon nicht als Doppelsalze, sondern als Aethersalze aufzufassen seien. Einen Auszug erlaubt die Abhandlung leider nicht. *S.*

E. Maumené. Ueber die Brechweinsteine [les émétiques] [6]). — Der Verfasser fährt fort [7]), seine sonderbaren, auf das „allgemeine Gesetz" begründeten Formeln für die *Brechweinsteine* aufzustellen. So erhält der *Silberbrechweinstein* die Formel:

---

[1]) Ann. Chem. **279**, 153—188. — [2]) Ber. **23**, 1941 und 3413; **24**, 1086; JB. f. 1890, S. 1626 ff. und 1631 ff.; f. 1891, S. 1670. — [3]) Ann. Chem. **279**, 45—152; siehe diesen JB., S. 891, 897, 902, 996. 1013. — [4]) Amer. Chem. J. **16**, 464—467. — [5]) Compt. rend. **118**, 1273—1275; Bull. soc. chim. [3] **11**, 597—602; J. Pharm. Chim. [5] **30**, 148—151. — [6]) Compt. rend. **118**, 1415—1418. — [7]) JB. f. 1893, S. 790.

$C_{8,2}H_2O_{8,23}(SbO_3)_{1,003}(AgO)_{0,971}(HO)_{2,774}$, der Natriumbrechweinstein: $C_{8,2}H_2O_{8,23}(SbO_2)_{1,115}(NaO)_{1,115}(HO)_{3,599}$ u. s. w. Die daran geknüpften Erörterungen und Thesen sind Ref. unverständlich geblieben. *S.*

P. Freundler. Ueber die tetrasubstituirten Weinsäureester [1]). — Der Verfasser hat seine [2]) Studien fortgesetzt, wesentlich zur weiteren Prüfung der Formel von Guye:

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}$$

in welcher $a$, $b$, $c$, $d$ die Massen bedeuten, die an den Ecken des Kohlenstofftetraëders befestigt sind, und bei deren Aufstellung Guye vorausgesetzt hat, dafs das Tetraëder merklich regulär bleibt. Er hat diese Formel selbst nur als eine erste Annäherung anerkannt und eine verwickeltere Formel aufgestellt, in welche die Hebelarme und Winkeländerungen in den Richtungen der Valenzen eingeführt sind. Diese Quantitäten sind aber noch so wenig bekannt, dafs auf die Anwendung der complicirten Formel vorerst verzichtet werden mufs. Dagegen eignen sich solche Verbindungen, bei denen an den Tetraëderecken Massen gleicher Natur von nicht zu langer Kette angreifen, zur Prüfung der ersten Formel und die Untersuchungen von Frankland und Gregor [3]) an den Valeraten und Glyceraten haben schon die Existenz der von der Theorie vorausgesehenen Maxima und Minima bestätigt. Zur weiteren Prüfung hat Freundler die Drehung der substituirten Weinsäureester untersucht, welche an den Carboxylen die homologen Alkoholradicale und an den Hydroxylgruppen die homologen Fettsäureradicale enthalten. Einige von diesen Estern sind schon früher von Wislicenus [4]), Perkin [5]) und Pictet [6]) beschrieben. Sie werden, wie schon erwähnt, aus den Weinsäureestern durch Einwirkung der verschiedenen Säurechloride dargestellt. Sollen die Producte farblos sein, so darf die Reaction nur auf dem Wasserbade, nicht in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt werden, jedoch ist dann mehrmaliges Eindampfen zur Vollendung der Reaction nöthig. Die Producte sind, wenn fest, leicht durch Krystallisiren zu reinigen; schwieriger die flüssigen, da sie sich selbst im Vacuum nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren lassen [7]). Sie wurden mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, hierauf mit Aether ausgezogen, die Lösung über Chlorcalcium

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 305—317. — [2]) JB. f. 1892, S. 1784. — [3]) JB. f. 1893, S. 42; dieser JB., S. 731. — [4]) JB. f. 1864, S. 391. — [5]) JB. f. 1867, S. 463. — [6]) JB. f. 1881, S. 713. — [7]) Das Drehungsvermögen ändert sich hierbei um $^1/_2$ bis 2° im Gegensatz zu der früheren Angabe (JB. f. 1892, S. 1784).

getrocknet und im Vacuum verdunstet, der Rückstand daselbst durch einen trockenen Luftstrom vollends getrocknet. Die Molekularformel wurde an einigen kryoskopisch bestätigt. Die Ester sind fest oder flüssig, geschmacklos, dichter als Wasser und in reinem Zustande neutral; sie werden durch Alkalien nicht ganz leicht verseift, durch Wasser noch viel langsamer. Alkoholisches Ammoniak zersetzt sie in der Wärme in Tartramid, Alkohol, das Amid der Fettsäuren und bei langem Erhitzen in Tartraminsäure. Phosphorchlorid wirkt in der Wärme sehr langsam ein, vollständig erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 125° unter Bildung des betreffenden Säurechlorids und des Chlorhydrins der Weinsäure, welches in Salzsäure und Monochlorfumarsäureester zerfällt. Natriumäthylat zersetzt die Diacetyltartrate unter Bildung von Natriumacetat; andere Producte konnten nicht isolirt werden, besonders keine Tetraalkyltartrate. — Einzelbeschreibung (die Drehungen sind weiter unten angegeben). 1. *Diacetyltartrate.* Der *Methylester*, $[CH(OCOCH_3)]_2(COOCH_3)_2$, krystallisirt in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 103° und Siedep. 182 bis 183° (21 mm). Der *Aethylester* bildet klinorhombische Prismen vom Schmelzp. 66,5° und Siedep. 190 bis 192° (21 mm), 291° (Normaldruck). Der *Propylester* schmilzt bei 31° und bleibt leicht überschmolzen. Er siedet bei 195 bis 197° (13 mm), 313° (normal). *Normalbutyltartrat* bildet lange Prismen, in Wasser und den organischen Lösungsmitteln löslich, schmilzt bei 21 bis 22° und siedet bei 208° (12 mm). $D^{22^0} = 1,098$. *Diacetylbutyltartrat* ist flüssig, siedet bei 214° (20 mm). $D^{15,5^0} = 1,096$. 2. *Dipropionyltartrate. Methylester.* Schöne grofse Prismen vom Schmelzp. 27 bis 27,5° und Siedep. 184 bis 185° (12 mm), 287 bis 289° (730 mm). $D^{15} = 1,181$. *Aethylester.* Flüssig, Siedep. 202° (16 mm). $D^{14} = 1,124$. Er ist bei normalem Druck fast unzersetzt destillirbar. *Propylester.* Flüssig. Siedep. 207° (15 mm). $D^{15} = 1,098$. *Butylester.* Flüssig. Siedep. 212° (12 mm). $D^{15,5} = 1,068$. 3. *Dibutyryltartrate.* Sämmtlich flüssig. *Methylester.* Siedep. 200 bis 203° (11 mm), 300 bis 302° (731 mm). $D^{14} = 1,145$. *Aethylester.* Siedep. 212 bis 215° (24 mm). $D^{15,5} = 1,105$. *Propylester.* Siedep. 208 bis 211° (17 mm). $D^{15,5} = 1,067$. *Butylester.* Siedep. 222° (12 mm). $D^{16} = 1,048$. 4. *Divaleryltartrate.* Zur Darstellung diente das *Chlorid der normalen Valeriansäure*, welches bei 127 bis 128° (normal) siedet. $D^{15} = 1,0155$. Ester sämmtlich flüssig. *Methylester.* Siedep. 208 bis 210° (11 mm). $D^{18} = 1,101$. *Aethylester.* Siedep. 214 bis 215° (11 mm). $D^{12} = 1,068$. *Propylester.* Siedep. 223° (12 mm). $D^{16,5} = 1,050$. *Butylester.* Siedep. 229 bis 230° (13 mm), 340 bis 350°

(normal). $D^{18} = 1,031$. 5. *Dicaproyltartrate*, bereitet mittelst des bei 144 bis 146° siedenden Caproylchlorids. Ester sämmtlich flüssig. *Methylester*. $D^{14} = 1,078$. *Aethylester*. $D^{14,5} = 1,049$. *Propylester*. Siedep. 242 bis 243° (40 mm). $D^{15} = 1,027$. Die folgende Tafel giebt die specifischen Drehungen $[\alpha]_D$ der flüssigen bezw. überschmolzenen Ester (I) und ihrer 5- bis 6 proc. Lösung in absolutem Alkohol (II). Die ersteren weichen von den früher gegebenen Tabellen zum Theil erheblich ab.

| | Methyl | | Aethyl | | n-Propyl | | n-Butyl | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Acetyl . . . . | — | — 15,5° | + 5,0 [1] | + 0,3 | + 13,4 [1] | + 7,0 | + 8,0 | + 8,8 |
| Propionyl . . | — 10,7 | — 12,1 | + 0,5 | + 1,2 | + 5,6 | + 6,3 | + 6,9 | + 8,0 |
| Butyryl . . . | — 15,1 | — 12,6 | — 0,8 | + 0,3 | + 5,2 | + 6,2 | + 6,0 | + 7,2 |
| Valeryl . . . | — 16,1 | — 12,9 | — 2,1 | — 0,7 | + 3,3 | + 3,6 | + 4,8 | + 6,0 |
| Caproyl . . . | — 15,9 | — 12,4 | — 3,1 | — 1,1 | + 2,2 | + 3,6 | — | — |

Man sieht, besonders bei Berücksichtigung der Bestimmungen ohne Lösungsmittel (die vorzuziehen sind), dafs mit steigendem Alkyl die Drehung nach rechts, mit wachsendem Acidyl die Drehung nach links zunimmt. Auf die nähere Besprechung der Resultate, welche zu einer Bethätigung des Guye'schen Gesetzes führt, kann hier nur verwiesen werden. *S.*

P. Freundler. Ueber einige Weinsäureester mit secundären Ketten [2]). Der Verfasser dehnte seine Untersuchungen auf solche acidylirte Weinsäuren aus, welche entweder ein secundäres Alkyl oder Acidyl enthalten. Der Siedepunkt dieser Ester ist etwas niedriger als der der normalen, ihre Viscosität gröfser, die Dichten merklich dieselben. 1. *Isopropylester*. *Diacetylisopropyltartrat*, $C_{14}H_{22}O_8$, bereitet mittelst des bei 171 bis 172° (30 bis 40 mm) siedenden Isopropyltartrats, bildet Prismen vom Schmelzp. 33°. 2. *Isobutylester*. *Diacetyltartrat*. Flüssig, vom Siedep. 196 bis 197° (12 mm). $D^{16,5} = 1,096$. *Dipropionyltartrat*, $C_{18}H_{30}O_8$. Flüssig. Siedep. 207 bis 208° (15 mm). $D^{16,5} = 1,073$. *Dibutyryltartrat*, $C_{20}H_{34}O_8$. Flüssig. Siedep. 221 bis 223° (20 mm). $D^{16} = 1,050$. — *Divaleryltartrat*, $C_{22}H_{38}O_8$. Flüssig, unter merklicher Zersetzung siedend. $D^{18,5} = 1,032$. — *Dicaproyltartrat*, $C_{24}H_{42}O_8$. Flüssig. $D^{13} = 1,013$. — 3. *Diisobutyryltartrate*. Der *Methylester*,

[1]) Ueberschmolzen, daher mit den andern Bestimmungen nicht streng vergleichbar. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 366—374.

$C_{14}H_{22}O_8$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 45°. *Aethylester*, $C_{16}H_{26}O_8$. Flüssig. $D^{17}$ = 1,095. — *Propylester*, $C_{18}H_{30}O_8$. Flüssig. $D^{16}$ = 1,066. — *Isobutylester*, $C_{22}H_{34}O_8$. Flüssig. $D^{16,5}$ = 1,048. — 4. *Diisovaleryltartrate. Methylester*, $C_{16}H_{26}O_8$. Flüssig. $D^{16,5}$ = 1,107. — *Aethylester*, $C_{18}H_{30}O_8$. Flüssig. $D^{17,5}$ = 1,067. — *Propylester*, $C_{20}H_{34}O_8$. Flüssig. $D^{18,5}$ = 1,049. — *Isobutylester*, $C_{22}H_{38}O_8$. Flüssig. $D^{18}$ = 1,028. — Bei der Vergleichung des Rotationsvermögens (siehe folgende Tabellen) ergiebt sich, dafs Propyl stärker rechts dreht als Isopropyl, aber Butyl schwächer als Isobutyl; andererseits dreht Isobutyryl stärker links bezw. schwächer rechts als Butyryl.

Propyldiacetyltartrat hat in alkoholischer Lösung . . . . . $[\alpha]_D = +\ 7{,}0°$
Isopropyldiacetyltartrat hat in alkoholischer Lösung . . . $[\alpha]_D = +\ 5{,}9°$

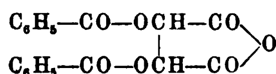
In Folgendem bedeutet I die Drehung in reinem Zustande, II in absolut-alkoholischer Lösung.

| | Isobutyl | | Butyl | |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II |
| Acetyl . . . . . . . . | + 17,0 | + 11,8 | + 8,0 | + 8,8 |
| Propionyl . . . . . . | + 11,4 | + 10,2 | + 6,9 | + 8,0 |
| Butyryl . . . . . . . . | + 8,5 | + 8,1 | + 6,0 | + 7,2 |
| Valeryl . . . . . . . . | + 7,4 | + 7,7 | + 4,8 | + 6,0 |
| Caproyl . . . . . . . . | + 6,0 | + 5,5 | — | — |

| | Isobutyryl | | Butyryl | | Isovaleryl | | Valeryl | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Methyl . . . . | — | — 13,4 | — 15,1 | — 12,6 | — 13,9 | — 9,4 | — 16,1 | — 12,9 |
| Aethyl . . . . | — 1,5 | + 1,4 | — 0,8 | + 0,3 | — 1,4 | + 0,5 | — 2,1 | — 0,7 |
| Propyl . . . . | + 2,2 | + 4,7 | + 5,2 | + 6,2 | + 0,7 | + 1,7 | + 3,3 | + 3,6 |
| Isobutyl . . . | + 8,4 | + 10,1 | + 8,5 | + 8,1 | + 5,7 | + 6,0 | + 7,4 | + 7,7 |

Die Unterschiede im Drehungsvermögen der isomeren Verbindungen können durch die Guye'sche Formel, welche nur die Massen berücksichtigt, nicht erklärt werden; es kommen aufser der Masse noch andere Factoren in Betracht, die noch nicht bekannt sind. *S.*

Freundler. Ueber einige Weinsäureester mit aromatischen Radicalen[1]). — Zur Vervollständigung der früheren Untersuchungen (siehe die vorangehenden Artikel) studirte der Verfasser die Methyl-, Aethyl- und Propylester der Dibenzoyl-, Diphenylacetyl- und Di-p-toluylweinsäure, sowie die entsprechenden *Anhydride*. 1. Diese werden durch Erhitzen von trockener, pulverisirter Weinsäure mit dem dreifachen Gewicht des Säurechlorids dargestellt; sie lassen sich nicht destilliren und können nur, wenn fest, gereinigt werden. *Dibenzoylweinsäureanhydrid*,



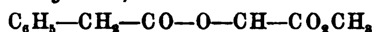
ist von Pictet in Nadeln vom Schmelzp. 174° erhalten worden; heifses Wasser verwandelt es in Dibenzoylweinsäure (Schmelzp. 130°). *Diphenylacetylweinsäureanhydrid*, $C_{20}H_{16}O_7$, krystallisirt in schönen klinorhombischen Tafeln vom Schmelzp. 117,5°. Die *Säure* schmilzt bei 95 bis 96°. *Diphenylpropionyl-* und *Di-p-toluylweinsäureanhydrid* konnten nicht rein erhalten werden. *Dicinnamylweinsäureanhydrid*, $C_{22}H_{16}O_7$, krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 147 bis 148°. Alle diese Anhydride sind in Lösung rechtsdrehend, aufser in alkoholischer, in welcher sie sich in die Säuren verwandeln und Multirotation zeigen; sie sind in Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig löslich, ziemlich in Aceton und Chloroform. In Acetonlösung (ungefähr 5 proc.) zeigen die Anhydride der

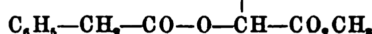
| | Dibenzoyl-, | Diphenylacetyl-, | Diphenylpropionyl-, | Dicinnamylweinsäure |
|---|---|---|---|---|
| $[\alpha]_D =$ | $+142,9°$ | $+60,8°$ | $+38,3°$ | $+203,2°$ |

Bei den drei ersten Anhydriden nimmt, gemäfs dem Gesetz von Guye, mit schwerer werdendem Säureradical die Drehung nach rechts ab. Bei der Zimmtsäure, die scheinbar eine Ausnahme bildet, ist die Doppelbindung zu berücksichtigen. Die Ester der Dibenzoyl- und Di-p-toluylweinsäure können nur durch Sättigen ihrer (oder der Anhydride) Lösungen in dem betreffenden Alkohol mit Chlorwasserstoff, die übrigen nur durch Erhitzen der Tartrate mit den Säurechloriden erhalten werden. Sie lassen sich nicht unzersetzt destilliren. 2. *Dibenzoylweinsäureester*. Der *Methylester* krystallisirt aus Aether in klinorhombischen, bei 132° schmelzenden Prismen mit den Flächen *m*, *p*, *a'*, bisweilen einer hemiëdrischen Fläche über dem Winkel *e*. Löslich in Aceton,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 470—477.

Chloroform und Aether, sonst sehr wenig. Der *Aethylester* (Guye und Fayollet) bildet Krystalle vom Schmelzp. 56 bis 58°. Der Propyl- und Isobutylester (Pictet) sind dicke Flüssigkeiten, fast immer Monobenzoylweinsäureester enthaltend. 3. *Di-p-toluyltartrate.* Der *Methylester*, $C_{22}H_{22}O_8$, krystallisirt in monoklinen, nadelförmigen Prismen vom Schmelzp. 85°. *Aethylester*, $C_{23}H_{26}O_8$, schöne klinorhombische Prismen vom Schmelzp. 92 bis 93°. 4. Die *Diphenylacetylweinsäureester* sind dicke Flüssigkeiten von starker Lichtbrechung. *Methylester*,






hat die Dichte $D^{17} = 1{,}223$, $[\alpha]_D^{18} = +14{,}5^0$. *Aethylester*, $C_{24}H_{26}O_8$, hat $D^{17} = 1{,}174$, $[\alpha]_D = +15{,}3^0$. *Propylester*, $C_{26}H_{30}O_8$, hat $D^{18} = 1{,}143$, $[\alpha]_D^{19} = +20{,}9^0$. Die folgende Tafel giebt die specifische Drehung der Ester in etwa 1 proc. alkoholischer Lösung:

| | Dibenzoyltartrat | Di-p-toluyltartrat | Diphenylacetyltartrat |
|---|---|---|---|
| Methyl . . . . | — 96,6 | — 108,9 | + 19,7 |
| Aethyl . . . . | — 68,4 | — 89,1 | + 20,2 |
| Propyl . . . . | — | — | + 25,2 |
| Isobutyl . . . | — 42,9 | — | — |

Die Zunahme der Linksdrehung der beiden ersten Tartrate mit zunehmender Schwere des Säureradicals, sowie die Abnahme der Linksdrehung mit zunehmender Schwere des Alkoholradicals befinden sich in Uebereinstimmung mit dem Gesetz von Guye. Die Diphenylacetyltartrate verhalten sich aber ganz wider Erwarten. Der Verfasser deutet eine Erklärung hierfür an (Krümmung der Seitenketten, wodurch das Gravitationscentrum in eine andere Lage kommt), will jedoch Guye, der analoge Beobachtungen angekündigt hat, nicht vorgreifen. Bei den Anhydriden, deren Carboxylgruppen durch die Anhydridbindung weniger beweglich geworden sind, findet sich die Anomalie nicht. Der Einfluſs des Lösungsmittels ergiebt sich für eine ungefähr 5 proc. Lösung des Diphenylacetylweinsäureäthylesters aus folgender Zusammenstellung der Drehungen $[\alpha]_D$:

| Flüssiger Ester | gelöst in: $CS_2$ | Essigsäure | Aethylenbromid | |
|---|---|---|---|---|
| + 15,3 | + 50,1 | + 22,1 | + 19,3 | |
| Bromoform | Chloroform | Aceton | Benzol | absol. Alkohol |
| + 18,4 | + 17,1 | + 14,6 | + 14,0 | + 18,4 |

*S.*

E. Mulder. Fortsetzung des Studiums der aus der *Weinsäure abgeleiteten Ketonsäure* und über die Paratraubensäure [1]). — Da sich ein Auszug aus der Abhandlung nicht geben läfst, ohne zu sehr ins Detail einzugehen, mufs auf das Original verwiesen werden. In einem Anhange wird mitgetheilt, dafs bei der Behandlung einer Mischung von Weinsäure und Pyrotraubensäure mit überschüssigem Barytwasser der colloidale Zustand des Baryumtartrats länger als gewöhnlich bestehen bleibt und dafs sich die Oxalsäure ebenso verhält. *S.*

W. Seekamp. Ueber die Zersetzung der Weinsäure und Citronensäure durch das Sonnenlicht [2]). — Wird eine 5 proc., 1 Proc. Uranoxyd enthaltende *Weinsäurelösung* dem Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt bald Gasentwickelung und Grünfärbung durch Bildung von Uranoxydul ein. Nach Monaten destillirt, gab die Flüssigkeit im Destillat Aldehyd. Der Rückstand wurde mit frischem Bleihydroxyd neutralisirt. Der Bleiniederschlag enthält Weinsäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure, das Filtrat wirkte nach dem Entbleien reducirend auf Kupferlösung und enthielt vielleicht Propionsäure. Auf die Wiedergabe der aufgestellten Formelgleichungen kann verzichtet werden, da weder alle hierin vorkommenden Substanzen nachgewiesen sind (so Oxalsäure und Kohlenoxyd), noch die reducirende Substanz isolirt ist, was den Verfasser jedoch nicht hindert, dafür eine Formel ($C_2H_4O_2$) aufzustellen. *S.*

H. J. H. Fenton. Oxydation der Weinsäure in Gegenwart von Eisen [3]). — Wird eine wässerige Lösung von *Weinsäure* mit einer Spur Ferrosalz und gewissen Oxydationsmitteln versetzt (Wasserstoffsuperoxyd, weniger gut mit Chlorwasser, Hypochloriten, Kaliumpermanganat, auch ozonisirtem Aether), so entsteht auf Zusatz von Alkali eine schöne violette Färbung. Ueberschufs der Reagentien zerstört oder verhindert die Reaction, Säuren zerstören die Färbung, Alkalien regeneriren sie. Aufser der Weinsäure giebt noch die Traubensäure diese Reaction, aber nicht Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und verschiedene andere. Das Eisen kann aus der Lösung durch ein Ferrocyanid entfernt werden, das Filtrat (das stark reducirend wirkt), giebt dann mit Eisenchlorid und Alkali eine violette Färbung, die durch verdünnte Mineralsäuren in Grün verwandelt wird. Es werden

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 345—402; vgl. JB. f. 1893, S. 792. — [2]) Ann. Chem. **278**, 373—374. — [3]) Chem. Soc. J. **65**, 899—910.

noch verschiedene andere Arten beschrieben, die violette Färbung hervorzurufen. Das Ferrosalz scheint hierbei nur katalytisch zu wirken; ist seine Menge sehr klein, so wird die Färbung durch Zusatz von etwas Eisenchlorid sehr verstärkt, so dafs das Ferrisalz die Reaction mit dem entstehenden Product zu geben scheint. Nach verschiedenen Versuchen gelang es, als die Ursache der Reaction ein Oxydationsproduct der Weinsäure, eine *Säure* $C_4H_4O_6$, zu isoliren, die am besten folgendermafsen erhalten wird. Weinsäure wird in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst, fein vertheiltes Eisen (Ferrum reductum) und zwar etwa $^1/_{250}$ der Weinsäure, wiewohl die Menge innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren kann, hinzugefügt und bis zur Auflösung desselben gekocht. Die Lösung wird dann mit Eis gekühlt und Wasserstoffsuperoxyd [„20 volume"] [1]) in kleinen Antheilen allmählich hinzugefügt, bis die bald eintretende dunkle Färbung zwei bis drei Minuten bestehen bleibt. Hierauf wird concentrirte Schwefelsäure ($^1/_{10}$ des Volumens der Mischung) tropfenweise unter Kühlung mit Eis und Salz zugemischt und die Flüssigkeit an einen kühlen Ort gestellt. Die neue Säure scheidet sich alsbald — der gröfste Theil in 24 Stunden — als krystallinische Masse aus von der Formel $C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$. Sie wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie besteht aus dünnen, perlmutterglänzenden, orthorhombischen Blättchen, Winkel 100 : 110 = 52° 35′. Vollkommen spaltbar nach (010). Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, Aether, Essigsäure, leichter in Methyl- und Aethylalkohol, warmem Wasser, heifser Essigsäure. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich etwas schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 50 bis 60° unter Entwickelung von Kohlensäure. Das Krystallwasser entweicht schon über Schwefelsäure fast vollständig; löst man das entstandene weifse Pulver in Alkohol und setzt einige Tropfen Wasser zu, so scheidet sich bald die wasserhaltige Säure in Krystallen ab. Die entwässerte Säure beginnt bei etwa 155° sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer; sie reducirt schnell Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze, sowie Kaliumpermanganat. Eisenchlorid giebt eine schwärzliche Färbung, die durch Alkali schön violett, durch Säuren vorübergehend grün wird. Bleiacetat giebt einen gelben Niederschlag, Chlorbaryum einen weifsen, Hydroxylamin einen krystallinischen, aus dünnen, langen Prismen bestehenden Niederschlag. Phenylhydrazin, zu einem Ueberschufs

[1]) Bezieht sich wohl auf die Stärke der Lösung.

der in Alkohol gelösten Substanz gefügt, giebt eine gelbe, amorphe Fällung; überschüssiges Phenylhydrazin erzeugt in der kalten, alkoholischen Lösung der Säure einen weifsen, krystallinischen, nach dem Trocknen silberglänzenden Niederschlag, in der heifsen einen goldfarbenen. Wird die aufgekochte wässerige Lösung der Säure im Vacuum verdunstet, so hinterbleibt eine gummiartige Masse von starkem Reductionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung (Spiegel) und Fehling'sche Lösung und der Aldehydreaction gegen fuchsinschweflige Säure. Weitere Reactionen siehe im Original. Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entsteht *Bernsteinsäure*, bei minder intensiver Einwirkung *Traubensäure*. Das *Ammoniumsalz*, $C_4H_2O_6(NH_4)_2$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung der Säure in verdünntem Alkohol in flachen, fast quadratischen Tafeln aus. Es ist optisch positiv. Das *Natriumsalz*, $C_4H_2O_6Na_2$, lange schmale Prismen, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und ebenfalls wasserfrei. Das *Baryumsalz* wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorbaryum gefällt und entspricht, bei 50 bis 60° getrocknet, der Formel $C_4H_2O_6Ba + 2H_2O$. Der *Methylester*, $C_4H_2O_6(CH_3)_2$, scheidet sich aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der Säure in möglichst wenig Methylalkohol (1:8) innerhalb einiger Stunden in dünnen, schiefen, optisch positiven Prismen ab. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol kann der Ester auch in einer anderen, optisch negativen Form erhalten werden. Beide schmelzen bei 151° und sublimiren bei etwa 150° in Krystallen der zweiten Form. Mit Alkali und Eisenchlorid entsteht anfangs nur eine gelbe, nach einigen Minuten die charakteristische violette Färbung. Das Molekulargewicht wurde sowohl an der Säure als dem Methylester bestimmt. Die neue Säure ist von Miller's Dioxyweinsäure verschieden. *S.*

H. J. H. Fenton. Eine neue Methode zur Darstellung der Dioxyweinsäure und der Gebrauch dieser Säure als Reagens auf Natrium [1]). — Die im vorigen Artikel beschriebene Säure, $C_4H_4O_6 + H_2O$, wird durch Brom leicht zu Miller's *Dioxyweinsäure* oxydirt: $C_4H_4O_6 + 2H_2O + Br_2 = C_4H_6O_8 + 2HBr$. Die Lösung gab beim Neutralisiren mit Soda das fast unlösliche Natriumsalz. Der Verfasser schlägt vor, die nun leicht zugängliche Dioxyweinsäure als Reagens auf Natrium anzuwenden. *S.*

N. Orlow. Aconitsäure aus Adonis vernalis [2]). — Verfasser empfiehlt die Droge *Adonis* zur Darstellung von *Aconitsäure*.

[1]) Chem. News 70, 302. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 771.

Der wässerige Auszug des Krautes wird zuerst mit einigen Tropfen concentrirter Bleiacetatlösung gefällt und später ein Ueberschufs derselben Lösung zugesetzt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat concentrirt, mit Aether ausgezogen, der Aetherrückstand aus Wasser mit Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Nach Husemann[1]) erreicht der Gehalt von Adonis an aconitsauren Salzen 10 Proc. *S.*

C. Wehmer in Hannover. Darstellung von Citronensäure durch Gährung. D. R.-P. Nr. 72957[2]). — Eine 3 bis 30 Proc. Zucker (Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin, Maltose) enthaltende Flüssigkeit wird nach dem Zusatz anorganischer Nährsalze mittelst des Citronensäurepilzes in Gährung versetzt. Die Umwandlung der organischen Verbindungen in *Citronensäure* ist in 8 bis 14 Tagen vollendet. Der Citronensäurepilz ist in „C. Wehmer, Beiträge zur Kenntnifs einheimischer Pilze I; zwei neue Schimmelpilze als Erreger einer Citronensäuregährung, Hannover 1893, Verlag der Hahn'schen Buchhandlung“, ausführlich beschrieben. *Sd.*

Emil Fischer und Arthur W. Crossley. Oxydation der Zuckersäure und Schleimsäure mit Kaliumpermanganat[3]). — Bei der Oxydation der Schleimsäure mit verdünnter Salpetersäure werden nur unerhebliche Mengen Traubensäure erhalten, da die Schleimsäure in Salpetersäure von verschiedener Concentration selbst beim Kochen aufserordentlich schwer löslich ist und daher nur sehr langsam angegriffen wird. Die Anwendung des Permanganats führt zu besseren Ergebnissen. Dasselbe wirkt in der gleichen Art auf die Zucker- und Schleimsäure und erzeugt daraus Rechtsweinsäure bezw. Traubensäure. Gleichzeitig entsteht in überwiegender Menge Oxalsäure. Für die beiden Reactionen geben die Verfasser eine schematische Formel. Zur Oxydation der *Zuckersäure* wurde das reine Kalisalz verwandt. 25 g desselben wurden in 300 g Wasser, welche 17,5 g Kaliumhydroxyd enthielten, gelöst und auf 0° abgekühlt. Dazu wurde eine ebenso gekühlte Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in 1350 g Wasser in kleinen Mengen im Verlauf einer Stunde gegeben. Der bei längerem Stehen der Flüssigkeit oder durch Erwärmen ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltrirt und die Oxalsäure aus der mit Essigsäure versetzten Flüssigkeit mit überschüssigem Calciumacetat kochend gefällt. Das heifse Filtrat gab mit Bleiacetat einen reichlichen Niederschlag, der kalt filtrirt und, in warmem

[1]) Pflanzenstoffe. — [2]) Patentbl. 15, 215. — [3]) Ber. 27, 394—398.

Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. In der wiederum filtrirten Flüssigkeit war neben etwas unveränderter Zuckersäure die bei der Reaction entstandene Weinsäure enthalten. Aus der stark eingedampften Lösung, die zur Hälfte mit Kaliumcarbonat neutralisirt und wieder mit der anderen Hälfte vermischt wurde, krystallisirte nach kurzer Zeit die Weinsäure als Weinstein aus, der leicht zu identificiren war. Die *Schleimsäure* wird von Permanganat langsamer angegriffen und verbraucht noch gröfsere Mengen desselben. Da ferner das Kalisalz schwer löslich ist, so mufs die Reaction in gröfserer Verdünnung ausgeführt werden. 20 g Schleimsäure wurden in 400 g Wasser von 0° suspendirt und durch 50 ccm Kalilauge, die 17,5 g Kaliumhydroxyd enthielt, in Lösung gebracht. Um ein Auskrystallisiren des so gebildeten Kalisalzes zu verhüten, wurde sofort eine gröfsere Menge von kalter Permanganatlösung, welche 40 g des Salzes in 1800 ccm Wasser enthielt, zugefügt. Der Zusatz des Permanganats wird so bemessen, dafs in 1$^1/_2$ Stunden die Reaction beendet ist. Sobald die Hälfte der Oxydationsflüssigkeit verbraucht war, wurden noch 12 ccm der genannten Kalilauge zugefügt, um die Flüssigkeit dauernd alkalisch zu erhalten. Der durch Essigsäure ausgeschiedene Braunstein wurde heifs abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Calciumchlorid und überschüssigem Ammoniak die Oxalsäure gefällt und kochend heifs filtrirt. Die Mutterlauge schied beim Erkalten neben wenig schleimsaurem Kalk traubensauren Kalk ab, der in saures traubensaures Kali übergeführt und analysirt wurde. *Fr.*

Ferd. Tiemann. Ueber Isozuckersäure [1]). Nach früheren Untersuchungen des Verfassers war die Isozuckersäure als eine Tetroxyadipinsäure anzusprechen, welche Auffassung durch die Analyse der Isozuckersäure und zahlreicher Abkömmlinge und durch andere Thatsachen gestützt war. Dagegen verhielt sich die Isozuckersäure insofern völlig verschieden von den gut erforschten Tetroxyadipinsäuren, als sie weder eine einfache Lactonsäure noch ein Doppellacton bildete. E. Fischer hat seine Untersuchungen der Zuckersäure und der Schleimsäure auch auf die Isozuckersäure ausgedehnt, ohne dafs es möglich gewesen wäre, die letztere zu reduciren und umzulagern. Dies war für den Verfasser Veranlassung, die Isozuckersäure einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Zur Herstellung der Isozuckersäure diente salzsaures Glucosamin, das zweckmäfsig von beigemengtem Gyps durch Auf-

[1]) Ber. 27, 118—138.

lösen in verdünntem Alkohol befreit wird. Vortheilhaft ist es, jedesmal nur 30 g des Chlorhydrats mit 82 ccm Salpetersäure von 1,2 Vol.-Gew. auf dem Wasserbade zu oxydiren. Nach der stürmischen Reaction werden noch 40 ccm Salpetersäure zugegeben und nun wird unter stetem Rühren zu einem Syrup eingedampft. Dieser wird in 500 ccm Wasser gelöst, mit Calciumhydroxyd gesättigt, filtrirt und das überschüssige Calcium durch Einleiten von Kohlensäure bei Siedetemperatur entfernt. Die so gewonnene Calciumsalzlösung läſst sich durch Thierkohle leicht entfärben und liefert reichliche Krystallisationen organischer Calciumsalze. Die letzteren kann man auch unmittelbar aus Chitin erhalten, d. h. aus den mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogenen, mit Wasser ausgewaschenen und darauf getrockneten Hummerschalen. Aus den Analysen der Salze geht hervor, daſs dieselben entgegen früheren Annahmen nicht als einheitliches secundäres tetroxyadipinsaures Calcium angesehen werden können. Bei der Abscheidung der organischen Säuren aus den Calciumsalzen mit Hülfe von Oxalsäure ist zu vermeiden, daſs oxalsaures Calcium gelöst bleibt, das beim Eindampfen der Lösung den organischen Säuren sich beimengt und zu falschen Analysenergebnissen führt. Wird diese Vorsicht in der angegebenen Weise geübt, so erhält man eine Säure, welcher die Formel $C_6H_8O_7$ zukommt und welche alle Eigenschaften der krystallisirten Isozuckersäure zeigt, aber ein Molekül Wasser weniger enthält, als der Verfasser seiner Zeit angegeben hatte. Die Isozuckersäure ist daher als eine Verbindung aufzufassen, welche aus einer Tetroxyadipinsäure (genannt *Norisozuckersäure*) durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden ist. Auf Grund theoretischer Ueberlegungen ist die Isozuckersäure als ein Dihydroxylderivat einer tetrahydrirten Furfuran-$\alpha$-$\alpha'$-dicarbonsäure aufzufassen. Als directe Derivate der Isozuckersäure sind anzusehen der *Isozuckersäurediäthylester*, ferner die aus diesem hergestellten Verbindungen, das *Isozuckersäurediamid* und das *Isozuckersäuredianilid* und schlieſslich die *Diacetylisozuckersäure* und das *isozuckersaure Blei*. Die groſse Mehrzahl der aus Isozuckersäure dargestellten Verbindungen enthält mindestens 1 Mol. Wasser mehr, als den von der Isozuckersäure abgeleiteten Formeln entspricht, und sind deshalb als Derivat der Norisozuckersäure aufzufassen. — Der *Norisozuckersäurediäthylester* entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf in Alkohol (7 bis 8 Thle.) suspendirtes norisozuckersaures Calcium. Schmelzp. 73°. Der Ester geht leicht (im Vacuumexsiccator innerhalb 24 Stunden) in den bei 101° schmelzenden *Ester*

der *Isozuckersäure* über, der wiederum aus der Luft Wasser anzieht, um den Norisozuckersäureester zurückzubilden. — Der *Norisozuckersäuredimethylester* entsteht auf analoge Weise wie der Diäthylester. Schmelzp. 51°. Der *Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester* (aus Chloracetyl und Norisozuckersäurediäthylester) stellt eine um 47° schmelzende Masse dar, die an feuchter Luft langsam unter Bildung von Essigsäure sich zersetzt. Beim Kochen mit Wasser bildet sich der *Diacetylisozuckersäurediäthylester. Diacetylnorisozuckersäure* wird aus Isozuckersäure und Acetylchlorid erhalten und geht bei 100° in *Diacetylisozuckersäure* über. Die Darstellung von Salzen der Norisozuckersäure ist schwierig, da bei nur wenig abweichenden Bedingungen Salze von völlig anderen Eigenschaften erhalten werden. Während von der *Isozuckersäure* nur das *Bleisalz* erhalten werden konnte, gelang bei der Norisozuckersäure die Isolirung der folgenden Salze: Primäres und secundäres Kalium- und Ammoniumsalz, ferner Calcium-, Strontium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Zink- und Magnesiumsalz. *Fr.*

P. Fortner und Zd. H. Skraup. Ueber propionylirte *Schleimsäureester*[1]. — Propionylchlorid wirkt auf Schleimsäurediäthylester bei gewöhnlichem Druck unter Bildung von *Tetrapropionylschleimsäureester*, $(COOC_2H_5)_2(CHO \,.\, C_3H_5O)_4$, beim Erhitzen unter erhöhtem Druck aber unter Bildung von *Tripropionylschleimsäuremonäthylesterlacton*, $(COOC_2H_5)\overset{O}{\overline{CH(CHO \,.\, C_3H_5O)_3CO}}$. Bei jeder Reaction sind dem Hauptproducte kleine Mengen des anderen Esters beigemischt. Zur Darstellung des ersten werden 10 g Schleimsäureester mit 18 g Propionylchlorid auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Salzsäureentwickelung erhitzt (etwa zwei Stunden), die nach 24 stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 118 bis 120°, ist leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Benzol, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Die Zusammensetzung wurde aufser durch Elementarsalze durch Titration mit Kali, durch Aethoxylbestimmung und durch Verseifung mit Alkalien ermittelt. Zur Gewinnung des *Tripropionyllactonesters* wurden 5 g Schleimsäurediäthylester mit 9 g Propionylchlorid vier Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, nach 24 Stunden das überschüssige Chlorid abdestillirt, der zähflüssige Rückstand wiederholt mit Petroläther (bis 60° siedend) ausgekocht. Aus den nach dem Erkalten abgegossenen Auszügen krystallisirte

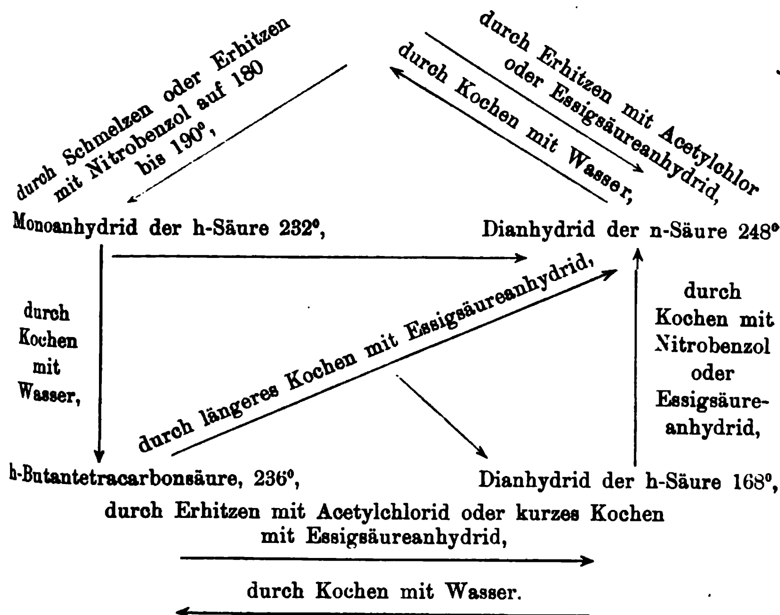
[1]) Monatsh. Chem. 15, 200—208.

zuerst Tetrapropionylester, später das Tripropionylesterlacton, das, nochmals in absolutem Aether gelöst und durch Petroläther gefällt, bei 59° schmolz. Der Nachweis der Formel erfolgte wie oben, aufserdem durch Verseifung mit Salzsäure und Wägung der erhaltenen Schleimsäure. Eine Revision der früheren [1]) Versuche über Acetylschleimsäure ergab, dafs die als $\beta$-Tetracetylschleimsäureester beschriebene Verbindung ebenfalls *Triacetylschleimsäuremonäthylesterlacton*, $(COOC_2H_5)CH(CHO.C_2H_3O)_3CO$ (CH und CO durch O verbunden), ist. *S.*

K. Auwers und A. Jacob. Ueber stereoisomere Butantetracarbonsäuren [2]). — Auwers hat bereits früher [3]) darüber berichtet, dafs bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Aconitsäureester in alkoholischer Lösung ein Condensationsproduct entsteht, welches beim Kochen mit Salzsäure in *Ketopentamethylendicarbonsäure*, *Butantetracarbonsäure* und eine dritte, bei 185° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzende Säure gespalten wird. Die Versuche sind fortgesetzt worden und dabei hat sich ergeben, dafs die erstgenannte Säure nicht entsteht, wenn die Condensation in benzolischer Lösung vor sich geht und nicht mehr als 1 At. Natrium auf 1 Mol. Malonsäureester angewendet wird; dieselbe wird also nicht durch einen abnormen Verlauf bei der Verseifung des Condensationsproductes gebildet, sondern verdankt ihre Entstehung dem überschüssigen Natrium, wie ja eine solche Umwandlung der Natriumverbindungen von Säureestern in alkoholischer Lösung schon öfter beobachtet wurde. Weiter ist gefunden worden, dafs die bei 185° schmelzende Säure eine normale Butantetracarbonsäure ist, welche mit der zuerst gefundenen, bei 244° schmelzenden Säure stereoisomer ist. Dies war schon früher vermuthet worden, doch hatte das bei der Molekulargewichtsbestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel erhaltene Ergebnifs dagegen gesprochen. Durch Bestimmung des Molekulargewichtes in wässeriger Lösung wurde jedoch die frühere Annahme bestätigt und auch durch Titration der Säure und Analyse von Salzen und Estern derselben, sowie durch Darstellung des Dianhydrids festgestellt, dafs eine normale, aber stereoisomere Säure vorlag. Eine directe Umwandlung der einen Säure in die andere ist nicht gelungen, dagegen konnten auf Grund der neueren Beobachtungen einige frühere Angaben richtig gestellt und eingehendere Untersuchungen vorgenommen werden. Die Verfasser bezeichnen in

[1]) Skraup, JB. f. 1893, S. 799. — [2]) Ber. 27, 1114—1132. — [3]) JB. f. 1893, S. 796 ff.

der vorliegenden Arbeit die zuerst gefundene Tetracarbonsäure als h-Säure, die isomere Säure als n-Säure. Zunächst weisen sie darauf hin, dafs der Schmelzpunkt der h-Säure bei 236° (nicht bei 244°), der der reinen n-Säure bei 189° (nicht bei 185°) liegt, und dafs der aus der früher gefundenen, noch nicht sicher als n-Säure erkannten Verbindung durch Schmelzen entstehende Körper, der bei 232° schmolz, nicht eine etwas unreine h-Säure, sondern das Monoanhydrid derselben ist. Die Verbindung kann auch aus der n-Säure durch Erhitzen mit Nitrobenzol auf 190° erhalten werden; sie geht mit Wasser in die h-Säure über. Umgekehrt gelingt es, die h-Säure in die n-Säure überzuführen. Beide liefern durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid die entsprechenden Di-Anhydride, von denen das n-Dianhydrid (Schmelzp. 248°) beständig ist, während das Di-Anhydrid der h-Säure (Schmelzp. 168°) durch Erhitzen mit Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid in n-Dianhydrid übergeführt werden kann. Dieses entsteht auch direct aus der h-Säure durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid oder unter Umständen, wenn ihm nämlich Spuren des n-Anhydrids beigemischt sind, auch durch kurzes Erhitzen des h-Dianhydrids über seinen Schmelzpunkt.



Diese Verhältnisse werden durch vorstehende Skizze übersichtlicher. Durch die Erkenntnifs dieses Zusammenhanges ist eine Erleichterung in der Darstellung der einzelnen Verbindungen eingetreten, indem das Reactionsgemisch nicht mehr durch fractionirte Krystallisation getrennt zu werden braucht, sondern durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das n-Dianhydrid übergeführt wird, welches dann als Ausgangsmaterial dient. Aus dem experimentellen Theil der Arbeit sei Folgendes erwähnt: Zur *Darstellung der n-Säure* wird Malonsäureester (1 Mol.) mit der fünffachen Menge Benzol und fein granulirtem Natrium (1 At.) digerirt; alsdann wird Aconitester (1 Mol.) hinzugegeben. Der nach dem Abdestilliren des Benzols verbleibende Rückstand wird mit Salzsäure mehrere Stunden gekocht, bis eine filtrirte Probe beim Erhitzen keine Krystalle mehr abscheidet, d. h. alle Säure in Anhydrid umgewandelt ist. Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser geht dasselbe in n-Säure über, die nach Entfärbung mit Thierkohle beim Eindampfen zurückbleibt; sie wird entweder in reines Anhydrid zurückverwandelt oder durch Erhitzen mit Nitrobenzol in das Monoanhydrid übergeführt. Hat man in alkoholischer Lösung und mit mehr Natrium gearbeitet, so wird das Reactionsgemisch mit heifsem Wasser von der darin schwer löslichen Ketonsäure zum gröfsten Theil befreit. Den Rückstand der wässerigen Auszüge kocht man mit Essigsäureanhydrid; die noch vorhandene Ketonsäure wird dann nicht angegriffen und kann durch verdünnte Sodalösung entfernt werden, während das Dianhydrid zurückbleibt. Die *n-Butantetracarbonsäure* schmilzt zunächst bei 189° und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse, die bei 232° schmilzt. Für das elektrische Leitvermögen wurde ermittelt $K = 0{,}0400$ und für die isomere h-Säure $K = 0{,}0414$. Sie liefert mit *Silber*, *Baryum*, *Nickel*, *Kobalt*, *Zink* und *Mangan Salze*, mit Methylalkohol und Salzsäuregas in der Kälte einen *neutralen Tetramethylester* (Schmelzp. 75 bis 76°), mit Aethylalkohol in der Kälte einen *sauren Diäthylester* (Schmelzp. 168°), in der Wärme einen öligen *neutralen Tetraäthylester*, mit Propylalkohol in der Kälte einen *sauren Dipropylester* (Schmelzp. 129°). Das *Dianhydrid* (Schmelzp. 248°) entsteht durch längeres Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid; augenblicklich tritt die Bildung ein beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Monoanhydrid entsteht in beiden Fällen nicht. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht gleichfalls Dianhydrid. Die bereits früher untersuchte h-Säure wurde aus dem jetzt zugänglichen *Monoanhydrid* dargestellt, ebenso ihr *Tetramethylester* (Schmelzp. 63 bis 64°). Das

oben erwähnte *Monoanhydrid der h-Säure* war früher nicht erhalten worden, da stets 2 Mol. Wasser abgespalten wurden. Man kann es aber durch Erhitzen der n-Säure (30,0) mit Nitrobenzol (100,0) auf 190° erhalten, indem dann unter gleichzeitiger Umlagerung nur 1 Mol. Wasser abgespalten wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ; gereinigt wird das Monoanhydrid durch Ausfällen mit Chloroform aus concentrirter heifser Acetonlösung. (Schmelzp. 232°.) Durch Kochen mit Wasser geht es in die h-Säure über. Das *h-Säuredianhydrid* kann aus der h-Säure und aus dem Monoanhydrid durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder aus der h-Säure durch Essigsäureanhydrid gewonnen werden; die Darstellung ist jedoch umständlicher, als bei der n-Säure. Es schmilzt bei 168°. Die nach den verschiedenen Methoden hergestellten h-Dianhydride zeigen gewisse Verschiedenheiten von einander; das Essigsäureanhydridpräparat schmilzt bei 168°, erstarrt dann und schmilzt nochmals bei 230 bis 240°, während das Acetylchloridpräparat über 168° flüssig bleibt. Beide liefern mit Wasser h-Säure. Erhitzt man dagegen zwei Proben auf 175° und behandelt dann mit Wasser, so liefert das Acetylchloridpräparat h-Säure, das Essigsäureanhydridpräparat dagegen n-Säure. Es findet also eine Umlagerung in das isomere Dianhydrid vom Schmelzp. 248° statt, die wahrscheinlich dadurch bedingt ist, dafs Spuren desselben durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids mit entstehen. *Smdt.*

W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[1]. *Die Addition von Natriummalonsäureester* zu *Trimethylendicarbonsäurester* führt zu einer Natriumverbindung, durch deren Zersetzung mit Säuren *Butantetracarbonsäureester*, $(C_2H_5COO)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}(COOC_2H_5)_2$, erhalten wird. Ebenso wird mittelst Methylmalonsäureester *Methylbutantetracarbonsäureester* vom Siedep. 240 bis 250° (55 mm) erhalten; die daraus abgeschiedene Säure verliert bei 200° 2 Mol. Kohlensäure unter Bildung von *Methyladipinsäure*, $COOH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, einer farblosen, krystallinischen, in Wasser äufserst löslichen Substanz vom Schmelzp. 64°. *S.*

B. Lean. Homologe der Butantetracarbonsäure und Adipinsäure[2]. — Aus dem *Dinatriumderivat des Butantetracarbonsäureesters*, $(COOC_2H_5)_2{-}CHNa{-}CH_2{-}CH_2{-}CHNa(COOC_2H_5)_2$, können durch Einwirkung von Alkylhaloiden leicht *αα-dialkylirte Butantetracarbonsäuren* erhalten werden. So wurde die Dimethyl-, Di-

[1] Chem. News **70**, 287. — [2] Chem. Soc. J. **65**, 995—1023.

äthyl-, Dicetyl- und Dibenzyltetracarbonsäure dargestellt. Diese Säuren verhalten sich acidimetrisch nicht immer wie vierbasische Säuren und dieselbe Säure verhält sich verschieden gegen verschiedene Indicatoren [1]). Dibenzylbutantetracarbonsäure erscheint sowohl mit Phenolphtaleïn, wie mit Lackmus zweibasisch; Dimethyl-, Diäthyl- und Dicetylbutantetracarbonsäure erscheinen mit Phenolphtaleïn vierbasisch, mit Lackmus zweibasisch. Die Salze der Dimethyl- und Diäthylsäure leiten sich von der vierbasischen, die der Aethyl- und Benzylsäure von der zweibasischen Säure her. Bei 200 bis 210° zerfallen alle diese Säuren in Kohlensäure und *αα-dialkylirte Adipinsäuren.* Jede derselben wurde in zwei isomeren Formen erhalten von sehr abweichenden Schmelzpunkten. Durch Erhitzen derselben mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr konnte aus keiner ein Anhydrid erhalten werden, während die alkylirten Bernsteinsäuren und β-Methyladipinsäure leicht Anhydride geben; dagegen trat hierbei eine partielle Umwandlung der isomeren Formen in einander ein. — *Butantetracarbonsäure*, aus ihrem Ester (1 Mol.) durch Kochen mit (8 Mol.) Barythydratlösung, genaue Zersetzung des abgeschiedenen Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats erhalten, erwies sich als ein Gemenge von Tetra- und Tricarbonsäure. Es hat also während der Bearbeitung eine Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden, wie schon Perkin [2]) beobachtet hat. Dieselbe Erscheinung fanden Conrad und Bischoff [3]) an der Aethantetracarbonsäure, Kleber [4]) an der Propan- und Perkin und Prentice [5]) an der Pentantetracarbonsäure. Die Dimethyl-, Diäthyl- und Dicetylbutantetracarbonsäureester wurden in der gebräuchlichen Weise durch Umsetzung des Butantetracarbonsäureesters mit Natriumäthylat und den Jodüren der Alkohole bereitet. *Dimethylbutantetracarbonsäureester*, $C_2H_4[C(CH_3)(COOC_2H_5)_2]_2$, krystallisirt in schönen, dicken, vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 54°, leicht löslich in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Toluol und warmem Petroläther. Die durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilösung dargestellte *Dimethylbutantetracarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_8$, krystallisirt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in kleinen, verfilzten

[1]) Es wird hierbei daran erinnert, daſs auch verschiedene andere organische Säuren (Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure nach Smith, Chem. News **47**, 136 [1883]) und auch anorganische Säuren (Phosphorsäure, Borsäure nach Engel, JB. f. 1886, S. 1896) sich gegen verschiedene Indicatoren verschieden basisch verhalten. — [2]) Chem. Soc. J. **51**, 19. — [3]) Ann. Chem. **214**, 71. — [4]) JB. f. 1888, S. 1759. — [5]) JB. f. 1891, S. 1780.

Nadeln, leicht löslich in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{10}O_8Ag_4$, ist ein weißer Niederschlag. Das *Calciumsalz* scheidet sich erst beim Erhitzen einer Mischung des neutralen Ammonsalzes mit Chlorcalcium krystallinisch aus. Die Ueberführung in *Dimethyladipinsäure* geschah durch dreistündiges Erhitzen des Tetracarbonsäureesters mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser am Rückflußkühler, die Trennung der beiden isomeren Säuren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol. Die in Benzol schwer lösliche schmolz bei 142°, die leicht lösliche bei 70 bis 72°. Zelinsky[1]), der beide Säuren schon erhalten hat, giebt die Schmelzpunkte 140 bis 141° und 74 bis 76°. *Diäthylbutantetracarbonsäureester*, $C_2H_4[C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2]_2$, krystallisirt aus Aether in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 93 bis 94° und löst sich leicht in Benzol, Toluol, heißem Alkohol und heißem Petroläther. Die freie *Diäthylbutantetracarbonsäure*, $C_{12}H_{18}O_8$, durch Verseifung des Esters mit Barythydrat und Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, ist in Wasser viel schwerer löslich als die dimethylirte Säure und krystallisirt aus der heißen Lösung in dünnen, glänzenden Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{14}O_8Ag_4$, und das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{14}O_8Ca_2 + 5H_2O$ (?), wurden wie die Salze der dimethylirten Säure dargestellt. Die Ueberführung in *Diäthyladipinsäure*, $C_2H_4[CH(C_2H_5)COOH]_2$, geschah durch Erhitzen der freien Säure bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Aus der Lösung des Rückstandes in heißem Wasser krystallisirte das höher schmelzende Isomere und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunktes, 136°, gereinigt. Schwieriger war die Reindarstellung der niedrig schmelzenden Form, welche im rohen Zustande aus der Mutterlauge der höher schmelzenden durch Ausziehen mit Aether gewonnen wurde; sie beruhte auf der größeren Löslichkeit in kaltem Benzol. Durch Ueberführung ins Kalksalz gereinigt, schmilzt sie bei 51 bis 53°. Diäthyladipinsäure vom Schmelzp. 136° krystallisirt in achtseitigen Prismen (Abbildung im Original) und löst sich in Aether, Methyl- und Aethylalkohol leicht, in kaltem Benzol sehr wenig, in Petroläther nicht, in kaltem Wasser wenig. *Silbersalz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2H_2O$, ist in Wasser sehr schwer löslich. Diäthyladipinsäure vom Schmelzp. 51 bis 53° krystallisirt nach dem Schmelzen in suboctaëdrischen (?) Massen, die aus verflochtenen Nadeln be-

[1]) JB. f. 1891, S. 1778; vgl. auch Kitzing, diesen JB., S. 961 f.

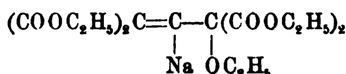
stehen (Abbildung im Original), ist ebenfalls in Aether, Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, aber auch in kaltem Benzol, Toluol, Wasser, schwerer in kochendem Petroläther. *Silbersalz*, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$. Das *Calciumsalz* ist leichter löslich, als das der isomeren Säure. Ein Versuch, Monäthylbutantetracarbonsäureester durch Behandlung von Butantetracarbonsäureester mit nur 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethyljodid zu gewinnen, führte nur zum Diäthylderivat (Schmelzp. 93 bis 94°), während ein anderer Theil des Tetracarbonesters unverändert blieb. — *Dicetylbutantetracarbonsäureester*, $C_2H_4[C(C_{16}H_{33})(COOC_2H_5)_2]_2$, wird, wie die homologen Ester, zunächst als ein Oel gewonnen, das nach einiger Zeit eine gelbliche, seifenähnliche Masse abscheidet; diese, auf poröser Platte von anhängendem Oel befreit, krystallisirt aus Petroläther in glänzenden, dünnen, vierseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 69,5°, die sich in den organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Durch Verseifung des Esters mit 6 Mol. in Methylalkohol gelöstem Kali wird das krystallisirte Kaliumsalz der *Dicetylbutantetracarbonsäure* gewonnen und aus diesem durch Salzsäure die freie Säure, welche eine weifse, feste, unkrystallinische Masse bildet, die aus keinem Lösungsmittel krystallisirte. Sie schmilzt unscharf bei 80 bis 90° und löst sich in den meisten organischen Solventien leicht (in Methylalkohol sehr verschieden, je nach der Temperatur); in Wasser ist sie unlöslich. Ihr *Calciumsalz*, $C_{40}H_{72}O_8Ca$ (lufttrocken), krystallisirt aus kochendem Alkohol in Nadeln, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether. Das *Silbersalz*, $C_{40}H_{72}O_8Ag_2$, schwärzt sich schnell am Licht. Das durch Erhitzen der Säure auf 205° entstehende Gemisch der beiden isomeren *Dicetyladipinsäuren*, $C_2H_4[CH(C_{16}H_{33})COOH]_2$, wurde durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol getrennt. Der so erhaltene schwerer lösliche Theil schien nach der Analyse ein Ester zu sein und wurde daher nochmals verseift, wodurch sich jedoch der Schmelzpunkt (41 bis 43°) nicht merklich änderte. Die Säure ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Aether, Methyl- und Aethylalkohol schwer löslich. Aus den Mutterlaugen wurde eine amorphe, bei 32 bis 34° schmelzende Dicetyladipinsäure isolirt. — *Dibenzylbutantetracarbonsäureester*, $C_2H_4[C(C_7H_7)(COOC_2H_5)_2]_2$, mit Hülfe von Benzylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Aether in kleinen vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 126 bis 127°. Er löst sich leicht in siedendem Methyl- und Aethylalkohol; etwas schwerer in Aether und Petroläther; in warmem Benzol ist er löslich, bleibt aber beim Abkühlen gelöst. Das durch Verseifung des Esters erhaltene krystallinische Kaliumsalz giebt mit Salzsäure einen all-

mählich erstarrenden Niederschlag von *Dibenzylbutantetracarbonsäure*, die nach zahlreichem Umkrystallisiren aus 75 proc. Essigsäure in schönen, weifsen Tafeln krystallisirt. Dieselben enthalten Essigsäure und schmelzen, nach vorherigem Trocknen bei 100°, bei 166 bis 167° unter Entwickelung von Kohlensäure. Das durch Kochen mit Wasser und Kalkhydrat dargestellte *Calciumsalz*, $C_{22}H_{20}O_8Ca + 2H_2O$, und das lichtempfindliche *Silbersalz*, $C_{22}H_{20}O_8Ag_2$, entsprechen der zweibasischen Säure. Die durch Erhitzen der Säure auf 200° entstandenen isomeren *Dibenzyladipinsäuren*, $C_2H_4[CH(C_7H_7)COOH]_2$, werden zunächst durch die Baryumsalze getrennt (das der hochschmelzenden Säure ist in heifsem Wasser schwerer löslich, als in kaltem), sodann durch die sehr verschiedene Löslichkeit in Toluol. Die bei 211 bis 213° schmelzende Modification krystallisirt aus Eisessig in diamantartigen Krystallen und giebt ein sehr beständiges *Silbersalz*, $C_{20}H_{10}O_4Ag_2$, die bei 152° schmelzende krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in sechsseitigen Prismen (beide Formen sind abgebildet) und giebt ein sehr lichtempfindliches, in heifsem Wasser etwas lösliches *Silbersalz*. Beide Säuren sind in Wasser und Petroläther unlöslich, in Aether, Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich. Die hoch schmelzende löst sich in Benzol nicht, in siedendem Toluol schwer, in kalter Essigsäure sehr wenig, in kochender leicht. Die niedrig schmelzende ist in heifsem Benzol löslich, in warmem Toluol leicht löslich und daraus krystallisirend; in kalter Essigsäure löst sie sich leicht und wird daraus durch Wasser krystallinisch gefällt. *S.*

N. Zelinsky und A. Doroschewsky. Ueber Allentetracarbonsäureester [1]). — Die Verfasser beschreiben Versuche zur Gewinnung der *Allendicarbonsäure (Propadiëndisäure)*, $COOH-CH=C=CH-COOH$, welche jedoch zunächst nur bis zur Synthese des *Allentetracarbonsäureesters*, $(COOC_2H_5)_2C=C=C(COOC_2H_5)_2$, führten. *Tetrachlorkohlenstoff* wirkt auf eine alkoholische Lösung von *Dinatriummalonsäureester* bei 1- bis $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen unter Dunkelfärbung und Abscheidung eines Niederschlages ein. Aus dem Reactionsproducte werden der Alkohol und der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und die so erhaltene körnige, gelbe Krystallmasse durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt. Es entsteht so ein sehr leichter, krystallinischer, luftbeständiger Körper, ein *Additions-*

[1]) Ber. 27, 3374—3376.

*product* von *Natriumäthylat* zu *Allentetracarbonsäureester* von der Constitution:



Bei der Zersetzung dieses Additionsproductes mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich *Aethoxypropylentetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2C{=}CH{-}C(OC_2H_5)(COOC_2H_5)_2$, ein farbloses Oel, welches, im luftverdünnten Raume destillirt, unter 30 mm Druck bei einer Temperatur bis zu 90° Alkohol abspaltet. Der Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse, welche mit wenig Aether gewaschen und aus heifsem Aether umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene *Allentetracarbonsäureester* bildet farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 93 bis 95°, welche in Wasser und in kaltem Aether fast unlöslich, in siedendem Aether schwer löslich, in heifsem Alkohol, siedendem Schwefelkohlenstoff, kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff dagegen leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung dieses Esters wird, entsprechend dem Dicarboxyglutaconsäureester von Conrad und Guthzeit[1]), durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Der Allentetracarbonsäureester addirt bei gewöhnlicher Temperatur Wasser unter Bildung einer syrupartigen, farblosen *Flüssigkeit*, welcher die Formel $C_{15}H_{20}O_8 + 2H_2O$ zukommt. — Ob die freien Allendicarbonsäuren existenzfähig sind, soll bei der Fortsetzung der Untersuchung entschieden werden.
*Se.*

H. Winter. Glucinsäure[2]). — Beim Erwärmen einer 1 proc. Invertzuckerlösung mit ½ Proc. Calciumhydroxyd entsteht plötzlich bei 66,5° ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der in viel Wasser, sowie bei weiterem Erhitzen sich löst, wegen seiner schleimigen Beschaffenheit sich nicht filtriren läfst und an der Luft dunkelbraun wird. Seine Reinigung gelang dem Verfasser in der Weise, dafs er den Niederschlag sich absetzen liefs, die überstehende braune Flüssigkeit gröfstentheils durch Decantation entfernte, Kalkwasser zusetzte, worin die Verbindung sich weniger löst als in Wasser, das Kalkwasser decantirte und diese Operation fünfmal wiederholte. Das Absetzen erfolgte stets in einer ganz voll gefüllten, gut geschlossenen Flasche. Das unveränderte weifse Präparat wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit

---

[1]) JB. f. 1889, S. 2601. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 1049—1051; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 371—372.

Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Verdampfung hinterblieb eine organische Säure in farblosen Krystallnadeln, die sich innerhalb eines gelben Syrups bildeten. Beim Stehen im Exsiccator schmelzen gewissermafsen die nadelförmigen Krystalle weg, es werden undeutlich entwickelte, rohrzuckerähnliche Krystalle sichtbar, die aber auch nach einiger Zeit allmählich verschwinden. Die Masse nimmt eine dunklere Färbung an und zersetzt sich unter Gasentwickelung, die erst aufhörte, als die Masse zu einem schwarzen Harz eingetrocknet war. Bei der Destillation mit Wasser lieferte dieser Rest Kohlensäure und Ameisensäure. Ein Umkrystallisiren der Säure gelang nicht. — Verfasser nimmt an, dafs der weifse Niederschlag ein basisches Kalksalz der Glucinsäure gewesen ist, und dafs die Krystallnadeln aus Glucinsäure bestanden, die langsam in Apoglucinsäure überging. *Rh.*

---

## Thiosäuren.

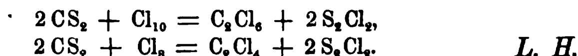
H. Arctowski. Ueber die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs [1]). — Schwefelkohlenstoff wurde mit Quecksilberchlorid neun Stunden auf 130° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt; es konnte keine chemische Einwirkung beobachtet werden. Jedoch die festen Stücke des Salzes bilden sich in feine, sehr lange Nadeln um, welche die charakteristische Form des sublimirten Quecksilberchlorides haben. — Auf diese Beobachtung hin wurde die Löslichkeit verschiedener Salze im Schwefelkohlenstoff untersucht. Es ergab sich, dafs 100 Thle. der gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid bei 8° 0,031 enthielten, von Quecksilberbromid 0,122, von Quecksilberjodid 0,238 g Salz. Quecksilberchlorür löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich, Quecksilberjodür dagegen sehr leicht. Kaliumchlorid, -bromid, -jodid, -nitrat, -antimoniat sind absolut unlöslich. Ebenso ist es bei den Salzen: Natriumcarbonat und -phosphat, Ammoniumchlorid, -sulfat und -carbonat, Silbernitrat und -jodid, Magnesiumchlorid, -sulfat, Cadmiumjodid, Zinn-, Bleichlorid, Bleijodid, Kupferchlorür, Zinkchlorid, Chromchlorid der Fall. Eisenchlorid ist etwas löslich, dagegen Aluminiumchlorid so gut wie unlöslich. Quecksilbernitrat löst sich beträchtlich in kochendem Schwefelkohlenstoff. Bleinitrat ist in der Kälte unlöslich, in der Wärme leicht löslich. Zinntetrachlorid ist misch-

---

[1]) Bull. acad. roy. Sc. 27, 364—371; vergl. auch diesen JB., S. 497.

bar mit Schwefelkohlenstoff. Die Lösung raucht stark an der Luft, reagirt lebhaft mit Ammoniak unter Bildung eines weifsen Niederschlages. Mit Schwefelammonium bildet sich ein gelber Niederschlag. — Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs geschieht am besten nach der Methode von Lidot. In einer halb gefüllten Flasche schüttelt man kleine Mengen mit viel Quecksilber so lange, bis der ätherische Geruch verschwindet. Hierauf decantirt man und unterwirft die Flüssigkeit der langsamen Destillation. Das so erhaltene Product kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden. Es siedet bei 46,27°. Gegen Sonnenlicht, feuchte Luft und Temperaturerhöhungen ist es sehr empfindlich. Der Anfang der Zersetzung scheint in einer partiellen Polymerisation zu bestehen, die von Schwefelausscheidung begleitet ist. Die entstehenden Producte verleihen dem Schwefelkohlenstoff seinen üblen Geruch und erhöhen den Siedepunkt. *L. H.*

Victor Meyer. Ueber die Entstehung von Dicarboniden aus Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur[1]. — Tetrachlorkohlenstoff wird im Grofsen durch Chloriren von Schwefelkohlenstoff bei 20 bis 40° C. gewonnen. Beim Rectificiren des Tetrachlorkohlenstoffs fällt ein Oel ab, welches beim Fractioniren sich in $CCl_4$, $C_2Cl_4$ und $C_2Cl_6$ spaltet. Der benutzte Schwefelkohlenstoff war besonders rein. Es ist anzunehmen, dafs beim Chloriren ein kleiner Theil des Schwefelkohlenstoffs nach den Gleichungen verändert wird:



$$2\,CS_2 + Cl_{10} = C_2Cl_6 + 2\,S_2Cl_2,$$
$$2\,CS_2 + Cl_8 = C_2Cl_4 + 2\,S_2Cl_2.$$

*L. H.*

J. M. Lovén. Darstellung der Thiodiglycolsäure[2]. — 95 g krystallisirte Monochloressigsäure werden mit einer 35° warmen Lösung von 145 g krystallisirter Soda in 50 g Wasser übergossen. Ferner werden 45 g Natronhydrat in Wasser zu 100 ccm gelöst, die Hälfte dieser Lösung wird mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt und gleichzeitig mit der anderen Hälfte unter Umschwenken zur ersten Lösung gegossen. Nach drei Stunden giebt man 110 ccm concentrirte Schwefelsäure zu und filtrirt. Aus dem Filtrat werden ungefähr 70 g durch 10 bis 15 Proc. saures Natriumsulfat verunreinigte Säure erhalten. Zur Reinigung löst man in heifsem Wasser und filtrirt heifs. Die Mutterlauge wird bis auf 270 g eingeengt und bei 40° abgesaugt. Das Filtrat liefert noch etwa 10 g reiner Säure. *L. H.*

[1]) Ber. 27, 3160—3161. — [2]) Daselbst, S. 3059—3060.

W. Königs und Carl Meyer. Ueber die Sulfocamphylsäure. III.[1]). — Die *Sulfocamphylsäure*, $C_9H_{14}O_6S$, ist zweibasisch; sie enthält ein Carboxyl und eine Sulfogruppe, sie krystallisirt aus Wasser oder Essigäther mit 3 Mol. Wasser. Durch Erwärmen des neutralen Silbersalzes mit Jodmethyl und Benzol unter Rückfluſs entstehen der *neutrale* und der *saure Methylester*. Der neutrale Ester, $C_{11}H_{18}O_5S$, krystallisirt aus Aether-Ligroin und schmilzt bei 72°; der saure Ester schmilzt bei 140°. Durch Behandeln der Sulfocamphylsäure mit überhitztem Wasserdampf bei 170 bis 190° entsteht die Isolauronolsäure, $C_8H_{13}.CO_2H$, welche durch Oxydation mit eiskalter, verdünnter Chamäleonlösung die *Isolauronsäure*, $C_9H_{12}O_3$, liefert. Die neue Säure krystallisirt aus heiſsem Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 132° und ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Das Silbersalz, $C_9H_{11}O_3Ag$, krystallisirt aus heiſsem Wasser. Die *Phenylhydrazinverbindung* der *Isolauronsäure* bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 199°; die *Semicarbazidverbindung* schmilzt bei 248 bis 250° unter Zersetzung. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, ist eine Keto- oder Aldehydsäure, wird durch Natriumamalgam leicht angegriffen und geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in p-Xylylsäure, $C_9H_{10}O_2$, vom Schmelzp. 165 bis 166° über. Wenn man die Sulfocamphylsäure mit einer 25 proc. wässerigen Phosphorsäure und etwas mehr Baryt, als zur Bindung der frei werdenden Schwefelsäure erforderlich ist, im Einschmelzrohr auf 170 bis 180° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Schwefelsäure der *Kohlenwasserstoff* $C_8H_{14}$ in einer Ausbeute von ca. 50 Proc. der Theorie. Der Körper $C_8H_{14}$ ist ein farbloses Oel vom Siedep. 108 bis 110° und identisch mit dem von Damsky durch Destillation des sulfocamphylsauren Ammoniaks mit Salmiak erhaltenen Körper. *Min.*

G. Carrara. Ueber Selenetine[2]). — Die den Schwefelverbindungen analogen Selenverbindungen werden als Thetine bezeichnet. Wirken äquimolekulare Mengen von Aethylselenid und Bromessigsäure auf einander ein, so resultiren leicht zerflieſsliche Krystalle vom Schmelzp. 74°, *Diäthylselenetinbromid*,

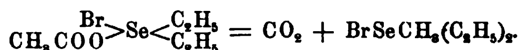


$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>Se<\frac{Br}{CH_2COOH}.$$

Silberoxyd wandelt in das entsprechende *Diäthylselenetinhydrat*, $(C_2H_5)_2SeOHCH_2COOH$, um, welches erst ein farbloses Oel, dann

[1]) Ber. 27, 3465—3470; vgl. JB. f. 1893, S. 809 ff. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 32—37; Gazz. chim. ital. 24, II, 173—179.

eine zerfliefsliche Krystallmasse von saurer Reaction bildet. Der Versuch, eine isomere Verbindung $(C_2H_5)_2SeOHCOO.CH_3$ darzustellen, führte zum *Triäthylselenin*, das wohl nach folgender Gleichung entstand: $3 Br_2Se(C_2H_5)_2 + 2 H_2O = 4 HBr + 2 BrSe(C_2H_5)_3 + SeO_2$. Eine Verwechslung mit *Diäthylmethylselenin* erscheint dabei ausgeschlossen. Diese Verbindung würde für die Existenz einer isomeren Verbindung sprechen, welche sich in folgender Weise zersetzen könnte:



$$\begin{matrix} Br \\ CH_3COO \end{matrix} > Se < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} = CO_2 + BrSeCH_3(C_2H_5)_2.$$

Durch die Entstehung des Triäthylselenins kommt die Veranlassung, jene gesuchte isomere Verbindung als Zwischenglied anzunehmen, in Wegfall. *L. H.*

---

## Aldehyde.

A. Villiers und M. Fayolle. Ueber eine Reaction der Aldehyde. Differenzirung der Aldosen und Ketosen [1]. — Verfasser haben die bekannte Schmidt'sche Reaction auf Aldehyde und Ketone mit einem besonders empfindlichen Reagens an ganz sorgfältig gereinigtem Aceton geprüft. Als Reagens diente eine mit schwefliger Säure entfärbte, wässerige Fuchsinlösung, bei der jede überschüssige schweflige Säure vermieden wurde. Dieselbe ist sehr empfindlich für Aldehyde, liefs aber bei dem sorgfältig gereinigten Aceton, wenn auf 5 ccm des Reagens nicht mehr als 1 bis 2 ccm Aceton angewandt wurden, sofort keine Färbung erkennen, sondern eine leichte Färbung tritt unter diesen Umständen erst nach Ablauf einer Stunde ein und scheint auch diese nur von Spuren von Unreinheiten herzurühren. Auch Methyläthylketon gab bei analoger Behandlung ein negatives Resultat, ebenso reine Lävulose und Sorbose. Glucose, Invertzucker, Galactose, reducirte Dextrine röthen das Reagens wie die Aldehyde. Bei Saccharosen wie Zucker, Maltose, Lactose tritt erst nach mehrtägigem Stehen in Folge einer Glucosespaltung eine Färbung ein. Um die Reaction zu erhalten, mufs man neutrale Flüssigkeiten benutzen, da Säure bei Aldehydzuckern hindernd wirkt. Die Reaction selbst wird in verschlossenen Röhren ausgeführt.

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 11, 691—693; Compt. rend 119, 75—77; J. Pharm. Chim. [5] 30, 307—310.

Verfasser glauben, daſs sich diese Reaction auf Grund obiger Beobachtungen zur Differenzirung von Aldehyden und Ketonen benutzen lassen wird. *Tr.*

Wyndham R. Dunstan and T. S. Dymond. Die Isomerie der aliphatischen Aldoxime [1]). — Vor einiger Zeit gelang es den Verfassern, das Acetaldoxim, das bis dahin nur als flüssige Substanz bekannt war, krystallinisch zu erhalten und durch Erhitzen die krystallinische Modification wieder in eine flüssige umzuwandeln. Das reine *Acetaldoxim*, $C_2H_5NO$, welches man am besten aus Aldehydammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat darstellt, siedet bei 114,5° und wird, wenn man es mit Eis abkühlt, fest. Die von anhaftender Flüssigkeit befreiten Krystalle zeigen den Schmelzp. 46,5°. Erhitzt man die fest gewordene Masse, so wird sie flüssig, siedet genau bei 114,5° und scheint eine Auflösung des festen Oxims in einer flüssigen Modification darzustellen. Verfasser haben nun bei beiden Modificationen dasselbe Molekulargewicht und nur kleine Unterschiede in den Dichten sowie der magnetischen Rotation nachgewiesen. Läſst man Chlorwasserstoff auf die abgekühlten, ätherischen Lösungen der beiden Modificationen reagiren, so scheint dasselbe sehr hygroskopische Chlorhydrat zu entstehen. Während Dollfus durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf flüssiges Acetaldoxim nur Acetonitril erhielt und dem Acetaldoxim die *β*- oder Syn-Formel



zuschreibt, gelangten Verfasser zu ganz anderen Resultaten. Das feste Acetaldoxim lieferte, als es mit Essigsäureanhydrid behandelt wurde, ein unbeständiges *Acetylderivat*, $CH_3CH:NO.COCH_3$, und wahrscheinlich Diacetylhydroxamsäure, $CH_3C(OH)NO.COCH_3$ [2]). Das flüssige Acetaldoxim gab dasselbe unbeständige Acetylderivat neben sehr wenig Acetonitril. Beide Modificationen geben mit Phosphorpentachlorid Acetamid und Methylformamid, während die Einwirkung von Phosphortrichlorid nur Essigsäure und Ammoniak lieferte. Auch *Propionaldoxim*, $C_2H_5CH:NOH$, war bisher nur in flüssigem Zustande bekannt. Da es nahe lag, daſs auch dieses Oxim in einer festen, sowie einer flüssigen Modification existiren kann, so haben Verfasser diese Frage geprüft und mittelst eines besonderen Apparates bei — 20° die

[1]) Chem. Soc. J. 65, 206—228. — [2]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. 25, 701; JB. f. 1892, S. 1370.

beiden Modificationen getrennt. Die feste Modification schmilzt bei 21,5°. Von beiden Modificationen wurden die Dichten und die magnetische Rotation, sowie die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bezw. Phosphortrichlorid studirt. Beim *Isobutyraldoxim* gelingt eine mechanische Trennung trotz Abkühlung auf — 80° nicht; doch geht aus dem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid hervor, dafs ein Gemisch von zwei flüssigen Isomeren hier vorliegt. Die Oxime des Acetaldehyds, Propionaldehyds und Isobutyraldehyds bilden Stereoisomere, ähnlich wie man sie bei den Oximen von aromatischen Aldehyden annimmt. *Tr.*

A. Trillat. Ueber das Formol [1]). — Um Spuren von Formol kenntlich zu machen, wird die Anwendung des sehr verdünnten Anilinwassers oder die Farbenreaction des Benzhydrols empfohlen. Zur Ausführung der Reaction erhitzt man die formolhaltige Flüssigkeit mit Dimethylanilin und Schwefelsäure. Man macht alkalisch, verjagt den Ueberschufs an Dimethylanilin durch Wasserdampf, filtrirt durch ein kleines Papierfilter, welches man mit Essigsäure angesäuert hat und beobachtet die Färbung des Papiers, indem man es mit Bleisuperoxyd bestreut. Blaufärbung zeigt das Vorhandensein des Formols oder eines seiner Derivate an. — In einer Verdünnung von 1:50000 wirkt das Formol fäulnifshemmend, bei der Verdünnung 1:12000 wird Fäulnifs völlig verhindert. In einer Tabelle werden die Resultate der hauptsächlichen Arbeiten über die antiseptischen Eigenschaften des Formols zusammengestellt. Die Giftigkeit des Formols ist sehr gering, subcutane Gaben von 0,56 g wirken auf Meerschweinchen nicht tödtlich. In einer mit Formaldehyddämpfen erfüllten Atmosphäre können Thiere lange leben, ohne Unbehagen zu empfinden. Ueberraschend wirkt der Unterschied zwischen der zur Fäulnifsverhinderung nöthigen Menge Formol und derjenigen Menge, welche nöthig ist, die Bacterien völlig zu tödten. Aehnliches trifft man auch bei Sublimat. Die Verschiedenheit ist oft abhängig von den Bedingungen, unter welchen man experimentirt. Verfasser hat ferner eine grofse Anzahl von Versuchen über die desinficirende Wirkung der Formoldämpfe angestellt und giebt in einer Tabelle die Resultate seiner und anderer Autoren Arbeiten. Die Formoldämpfe haben die Eigenschaft, die zu desinficirenden Gegenstände rasch zu durchdringen. Dieser Umstand ist um so bemerkenswerther, als die wässerige Formollösung sehr wenig flüchtig ist. *L. H.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 537—544.

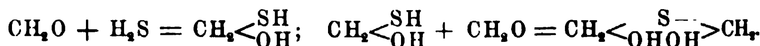
A. Trillat. Antiseptische Eigenschaften der Formoldämpfe [1]). — Verfasser hat festgestellt, dafs die mit Formaldehyddämpfen imprägnirte Luft Fäulnifs- und Speichelbacillen, den Bacillus anthracis, Bacillus Eberth, Bacillus Koli etc. zu tödten vermag. Ferner hat Verfasser gezeigt, dafs die Nachbarschaft eines mit Formaldehyd getränkten Leinwandlappens fähig ist, Fäulnifs von Fleisch abzuhalten. Obgleich dieses Verfahren sehr einfach ist, so konnte doch Formaldehyd nicht leicht beschafft werden. Es wurde deswegen ein Apparat construirt, welcher die Form eines Pulverisators hat und der im Tage 5 kg Methylalkohol in Formoldampf überführt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 25 Proc. Es wurde folgender Versuch angestellt: In einem Krankenzimmer von 45 cbm Inhalt war der Apparat vier Stunden lang in Thätigkeit. Nach dieser Zeit wurde sterilisirte Bouillon mit abgeschabten Trümmern der Decke, des Fufsbodens und der Oberfläche von Gegenständen in dem Zimmer inficirt. In andere Bouillons wurden kleine Papierstücke, Stoff- und Holzstücke gebracht, die mit Bouillon, reich an Milzbrandcolonien, durchfeuchtet oder mit tuberculösem Auswurf bestrichen waren. Alle diese Bouillons waren nach 14 Tagen noch klar, einige zeigten sich nach 25 Tagen leicht getrübt. Eine zerstörende Wirkung auf Metalle konnte nicht wahrgenommen werden, jedoch wurden die mit Rosanilinfarben gefärbten Seidenstoffe etwas violett und solche mit gewissen Azofarbstoffen schwach gelblich. Der Geruch nach Formaldehyd verschwindet schnell aus dem Zimmer bei guter Durchlüftung, oder wenn man ein Gefäfs mit Ammoniak aufstellt. *L. H.*

R. Cambier und A. Brochet. Ueber die Darstellung von gasförmigem Formaldehyd zur Desinfection [2]). — Die Mittheilung von A. Trillat über die antiseptischen Eigenschaften des Formoldampfes [3]) veranlafste die Verfasser, die Resultate einiger Versuche über diesen Gegenstand mitzutheilen. Es wurde versucht, Formaldehyd nach zwei Methoden herzustellen: 1. durch Depolymerisation des Trioxymethylens durch Wärme, 2. durch unvollkommene Verbrennung des Methylalkohols. Trioxymethylen wird sehr leicht erhalten, wenn man zu der 40 proc. Aldehydlösung des Handels ungefähr ein Viertel Schwefelsäure hinzufügt. Wenn man eine gewisse Quantität Trioxymethylen in eine durch Quecksilber abgeschlossene Glasröhre bringt und mäfsig erwärmt, so entsteht gasförmiger Formaldehyd. Beim Erkalten schlägt sich

[1]) Compt. rend. 119, 563—565. — [2]) Daselbst, S. 607—609. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate.

an den Wänden ein weifser Körper nieder. Die Repolymerisation ist vollständig. Wiederholt man den Versuch unter Luftzutritt, so erfolgt die Repolymerisation um so langsamer, je gröfser die Luftmenge ist. Ist Luft im grofsen Ueberschufs vorhanden, was ja bei der praktischen Anwendung dieses Desinfectionsverfahrens der Fall ist, so kann man die Repolymerisation vernachlässigen. Die Atmosphäre einer Glasglocke von 20 Litern, in welcher man einige Centigramm Trioxymethylen verdampft hatte, ist ebenso antiseptisch nach acht Tagen als am ersten. Wirft man Trioxymethylen auf eine auf 200° erhitzte Platte, so beobachtet und riecht man die Formaldehyddämpfe. Aber diese mischen sich nicht mit der Luft, sie verbleiben in einem Zustande der Concentration und sie bilden wieder Trioxymethylen, welches man als weifsen Nebel über der Platte sieht. Es wäre deswegen nothwendig, einen Apparat anzuwenden, welcher eine rasche Mischung der Aldehyddämpfe gestattet. Damit würde die Einfachheit des Verfahrens verschwinden. Deswegen haben sich die Verfasser der classischen Reaction von Hofmann zugewendet. Sie haben einen Apparat, bestehend aus einem Brenner und einem Behälter, construirt. Der Brenner besteht aus einem Metallrohr, welches mit einem Asbestpfropfen versehen ist und in seinem oberen Theil zahlreiche Oeffnungen hat; bedeckt ist es mit einem breiten Hut aus Platinblech. Zur Regelung der Luftzufuhr dient eine analoge Einrichtung wie beim Bunsenbrenner. Der Regulator ist umgeben von einem Kamin aus Glimmerplättchen. Der Apparat arbeitet gefahrlos. *L. H.*

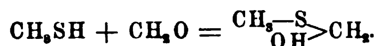
Schmidt. Formalin, seine desodorirenden Wirkungen, die Ursachen derselben und die daraus folgenden neuen Verwendungsweisen des Formalins [1]. — Formaldehyd ist ein treffliches Desodorirungsmittel für faulende animalische Stoffe, reinigt die Luft in Krankenzimmern, soll zur Desinfection von Cholera- und Typhusstühlen verwendet werden. Er verdeckt nicht den Geruch, sondern zersetzt den geruchgebenden Körper: die Aldehydgruppe greift in verbindungsfähige Moleküle energisch ein und condensirt diese zu hochmolekularen geruchlosen Verbindungen. — Schüttelt man concentrirte Schwefelwasserstofflösung mit viel Formaldehyd, so verschwindet der Geruch und es tritt ein schwach zwiebelartiger Geruch auf. In säurefreier Lösung treten folgende Reactionen auf:



$$CH_2O + H_2S = CH_2<^{SH}_{OH}; \quad CH_2<^{SH}_{OH} + CH_2O = CH_2<^{\;\;S-}_{OH\,OH}>CH_2.$$

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 55—56; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 521.

In stark saurer Lösung entsteht Trithioformaldehyd, $(CH_2S)_3$, der bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos ist. Gegen Methylmercaptan verhält sich Formaldehyd wie zu Schwefelwasserstoff:



$$CH_3SH + CH_2O = {CH_3-S \atop OH}{>}CH_2.$$

Mit Ammoniak, primären und secundären Aminen entstehen fast momentan geruchlose Verbindungen. — Synthetisches Skatol aus der Phenylhydrazinverbindung des Propionaldehyds, Methylketol und Indol verbinden sich mit Formaldehyd mehr oder weniger schnell zu Condensationsproducten, ausgenommen das synthetische Skatol, bei dem die Verbindung erst auf Zusatz von etwas Salzsäure eintritt. Das Skatol der Fäces bedingt entweder den Geruch derselben nicht mit, — da Fäces durch Formaldehyd desodorirt werden —, oder es ist nicht identisch mit dem synthetischen Skatol. Letzteres, aus Indigo dargestellt, fand v. Baeyer geruchlos, solches aus dem Phenylhydrazon des Propionaldehyds riecht nach Verfassers Beobachtung entfernt nach Fäces. *L. H.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering). Weitere Mittheilungen über das Formalin [1]). — Durch Formaldehyd wird todtes und lebendes Gewebe in Leder umgewandelt, bezw. gehärtet. Fleisch, mit Formalin behandelt, nahm durch die ganze Masse eine elastische, lederartige, harte Structur an. Häute erhalten, in verdünnte Formalinlösung getaucht, eine lederartige Beschaffenheit, Leim wird in eine harte, wasserunlösliche Masse verwandelt. Lebendes Gewebe wird durch mehrmaliges Bepinseln zum Absterben gebracht; das Nekrotisiren der Haut geht völlig schmerzlos und ohne Eiterung vor sich. Das Formalin soll therapeutisch als Mittel gegen Lupus, Krebs und zum Ausspülen von Körperhöhlen verwendet werden. Es eignet sich ferner zum Härten anatomischer Präparate. *L. H.*

F. Blum. Weitere Mittheilungen über das Formol [2]). — Auf die Angaben der Chemischen Fabrik auf Actien [3]) bemerkt Verfasser, dafs er bereits früher dargethan habe, wie Formaldehyd als verhältnifsmäfsig ungiftiges und sicheres Conservirungsmittel sich für die Praxis eigne. Vor ihm hätten schon Loew, Buchner und Segall, Trillat und Aronson den Formaldehyd als Antisepticum und Desinficiens empfohlen. Ebenso wenig kann die Schering'sche Fabrik die Priorität ihrer Angaben, dafs

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 206—207; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1066. — [2]) Pharm. Zeitg. 39, 244—245; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1066—1067. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

Formaldehyd als Härtemittel verwendbar sei, für sich in Anspruch nehmen. *L. H.*

Trillat und Cambier. Einwirkung des Trioxymethylens auf aliphatische Alkohole in Gegenwart von Eisenchlorid[1]). — Die höheren Homologen des Methylals können mit Leichtigkeit erhalten werden, wenn man die Alkohole mit Trioxymethylen und Eisenchlorid behandelt. Unter dem Einfluſs von Eisenchlorid zersetzt sich Trioxymethylen in Aldehyd, der alsdann mit dem Alkohol reagirt. Den Vorgang drückt folgende Gleichung aus: $(CH_2O)_3 + 6\,ROH = 3\,CH_2(OR)_2 + 3\,H_2O$. Zur Darstellung dieser Homologen mischt man das Trioxymethylen mit molekularen Mengen des Alkohols, fügt 1 bis 4 g Eisenchlorid zu und erhitzt am Kühler etwa zwei bis zehn Stunden. Um nun das entstandene Product zu isoliren, kann man entweder in Wasser gieſsen, wenn der verwendete Alkohol darin löslich ist, darauf den Aether decantiren und destilliren, oder man gieſst das gebildete Wasser ab und unterwirft das Product direct der Destillation, wobei zunächst Wasser und Alkohol, dann das Hydrat der neuen Verbindung und schlieſslich letztere selbst erhalten wird. Die so erhaltenen Methylenderivate sind farblose Flüssigkeiten von sehr angenehmem, fruchtartigem Geruch, die sich alle in Alkohol lösen, ohne Zersetzung sieden und leichter als Wasser sind. Die höheren Homologen sind in Wasser unlöslich. Mit Wasser erhitzt und destillirt, geben sie Producte, welche die Verfasser für Hydrate halten und die im Allgemeinen viel niedriger sieden als die Alkohole, aus denen sie dargestellt wurden. Vom Propylderivat an haben sie die merkwürdige Eigenschaft, Schwefel zu lösen. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen sie bei gewöhnlicher Temperatur und regeneriren Trioxymethylen. Durch Oxydation gehen sie in die den Alkoholen entsprechenden Aldehyde über. Chlor wirkt sehr heftig ein und kann Explosionen veranlassen, desgleichen Brom, wobei sich Bromwasserstoff und Bromsubstitutionsproducte bilden. Alle diese Derivate lassen sich durch eine Reaction charakterisiren, welche auf die Bildung von Benzhydrol zurückgeführt und in folgender Weise ausgeführt wird: Man erhitzt das Derivat mit einer angesäuerten Lösung von Dimethylanilinsulfat, übersättigt hierauf mit Soda, destillirt mit Wasserdampf das unverbrauchte Dimethylanilin ab, filtrirt ab, wäscht rasch mit Wasser aus und löst den Rückstand in Essigsäure. Auf Zusatz von Bleisuperoxyd färbt sich diese Lösung nun intensiv

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 749—752; Compt. rend. **118**, 1277—1280.

blau. Es scheint, als ob der Methylenrest in den höheren Homologen fester gebunden bezw. das Molekül stabiler ist, als in den niederen, da die Ausbeuten an Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei der Einwirkung von Dimethylanilin bedeutend zurückgehen, je höher der Kohlenstoffgehalt der Derivate steigt. Die geschilderte Reaction des Trioxymethylens wurde angewandt auf einwerthige, ungesättigte und mehrwerthige aliphatische Alkohole. *Kb.*

Trillat und Cambier. Ueber die durch Einwirkung von Trioxymethylen und Eisenchlorid auf Alkohole erhaltenen Aether [1]). — I. Derivate gesättigter Alkohole. *Dimethyläther des Methylens. Methylal*, $CH_2(OCH_3)_2$. Aus dieser Verbindung lassen sich die höheren Homologen des Methylals ebenfalls darstellen. Man erhitzt zu diesem Zweck 1 Mol. Methylal mit 2 Mol. der höheren Homologen des Methylalkohols und einer Säure. *Diäthylmethylenäther*, $CH_2(OC_2H_5)_2.H_2O$. Derselbe ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep. 74 bis 75° bei 757 mm Druck. Dichte bei 15° = 0,8338. In Wasser bis zu 20 Proc. löslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Toluol leicht löslich. *n-Dipropylmethylenäther*, $CH_2(O.CH_2.CH_2.CH_3)_2$, ist farblos und riecht nach Ananas. Siedep. 136°. $D = 0{,}8419$ bei 14°. In Wasser fast unlöslich. Das *Hydrat* des Aethers siedet bei 90°. $D = 0{,}8661$ bei 14°. *Diisopropylmethylenäther*, $CH_2[O.CH.(CH_3)_2]_2$, ist farblos, wenig löslich in Wasser, riecht angenehm ätherartig. Siedep. 139°. Das *Hydrat* siedet bei 79 bis 80°. *Diisobutylmethylenäther*, $CH_2[O.CH_2.CH.(CH_3)_2]_2$, siedet bei 164°, riecht angenehm und löst leicht Jod sowie Schwefel. $D = 0{,}830$. Das *Hydrat* enthält 1 Mol. Wasser. Siedep. 96°. $D = 0{,}8491$ bei 14°. *Diisoamylmethylenäther*, $CH_2[O.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2]_2$, siedet bei 106°, riecht ähnlich wie Amylalkohol. $D = 0{,}839$. In Wasser unlöslich. Das 1 Mol. enthaltende *Hydrat* siedet bei 98°. $D = 0{,}8491$ bei 14°. *Dihexylmethylenäther*, $CH_2(O.C_6H_{13})_2$, ist nicht näher beschrieben. Das Hydrat enthält 1 Mol. Wasser. Siedep. 174 bis 175°. $D = 0{,}8223$ bei 15°. *Dicaprylmethylenäther* ist farblos, riecht sehr wenig und siedet bei 189°. $D = 0{,}8477$ bei 15°. — II. Derivate der ungesättigten Alkohole. Diese Körper reagiren den gesättigten völlig analog. *Diallyläther*, $CH_2(O.CH_2.CH{:}CH_2)_2$, siedet bei 138 bis 139°. $D$ bei 14° = 0,8948. Gegen die verschiedenen Agentien verhält es sich ebenso wie die Aether der gesättigten Alkohole. Das *Hydrat* enthält 1 Mol. Wasser. —

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 752—760.

III. Derivate der mehrwerthigen Alkohole. *Methylenäther des Glycols*, $CH_2(O.C_2H_4.OH)_2$, ist eine sehr bewegliche, nach Pfeffer riechende Flüssigkeit. Siedep. 74 bis 75°. $D = 1,0534$ bei 25°. Er ist leicht löslich in Wasser und verhält sich gegen Agentien, wie die vorausgehenden Derivate. Aus 100 g Glycol wurden 53 g Aether gewonnen. Der *Methylenäther des Propylglycols*, $CH_2(O.C_3H_6.OH)_2$, ist eine farblose und bewegliche Flüssigkeit, die in ihrem Geruch an das vorhergehende Derivat erinnert. Siedep. 90°. Im Uebrigen verhält es sich wie die anderen Derivate. Die Reaction soll weiterhin an Mercaptanen studirt werden. *Kb.*

C. Favre. Ueber die Condensation des Formaldehyds mit den Alkoholen der Fettreihe in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure[1]). — Im Jahre 1858 liefsen Wurtz und Frapolli gasförmige Salzsäure auf ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol einwirken und erhielten so Monochloräthyläther. Verfasser hat nun eine Reihe von monochlorirten Aethern aus Formaldehyd und Alkoholen der Fettreihe hergestellt nach folgender Reaction: $HCOH + ROH + HCl = CH_2ClOR + H_2O$. Die Verbindungen sind um so unbeständiger, je kleiner das Molekül ist; sie rauchen an der Luft und verbreiten Formaldehyd- und Chlorwasserstoffgeruch. Durch Wasser werden sie in Alkohol, Formaldehyd und Chlorwasserstoff zersetzt. Je kleiner das Molekül ist, desto schneller geschieht die Zersetzung. Wurtz und Frapolli erhielten durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die chlorirten Aether Acetale: $CH_3.CHCl.O.CH_2.CH_3 + CH_3CH_2ONa = NaCl + CH_3.CH:(OCH_2CH_3)_2$. Diese Reaction tritt auch ein, wenn man einfach Alkohol verwendet. Verfasser hat sie verwendet, um danach alle den chlorirten Aethern entsprechenden Formale, sowie auch gemischte Formale der allgemeinen Formel $CH_2<^{OR}_{OR'}$ herzustellen. Es werden folgende Verbindungen aufgeführt: *Monochlormethyläther*, $CH_2Cl.O.CH_3$, spec. Gew. bei 15° = 1,1508. $n_{19} = 1,389$. *Dimethylformal*, $CH_2(OCH_3)_2$, spec. Gew. bei 15° = 0,872. $n_{19} = 1,356$. *Aethylchlormethyläther*, $CH_2Cl.O.CH_2.CH_3$, spec. Gew. = 1,023. $n_{19} = 1,401$. *Diäthylformal*, $CH_2(OC_2H_5)_2$, spec. Gew. = 0,831. $n_{19} = 1,369$. *Propylchlormethyläther*, $CH_3.CH_2.CH_2.OCH_2Cl$, spec. Gew. 0,985. $n_{19} = 1,409$. *Dipropylformal*, $CH_2(OC_3H_7)_2$, spec. Gew. = 0,827. $n_{19} = 1,391$. *Isobutylchlormethyläther*, $(CH_3)_2.CH.CH_2O.CH_2Cl$, spec. Gew. = 0,947. $n_{19} = 1,410$. *Diisobutylformal*, spec. Gew. = 0,837. $n_{19} = 1,400$. *Amylchlormethyl-*

[1]) Compt. rend. 119, 284—286; Bull. soc. chim. [3] 11, 879—882.

*äther*, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2OCH_2Cl$, spec. Gew. = 1,066. $n_{19}$ = 1,425. *Diamylformal*, $CH_2(OC_5H_{11})_2$, spec. Gew. = 0,841. $n_{19}$ = 1,412. *L. H.*

Louis Henry. Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd bei Gegenwart von Alkoholen [1]). — Die kürzlich von C. Favre veröffentlichte Arbeit: „Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Alkoholen durch Chlorwasserstoff" [2]) veranlafst den Verfasser, der Akademie mitzutheilen, dafs er sich schon seit mehreren Jahren mit diesem Gegenstande beschäftigt hat. Paul Henry, Sohn des Verfassers, hat den auf diesem Wege erhaltenen *Monochlormethyläther* zur Synthese primärer Alkohole verwendet. Diese Arbeit wurde in den Bull. soc. chim. veröffentlicht. Aufserdem hat Verfasser in den Bulletins de l'Academie des Sciences de Belgique Veröffentlichungen gemacht, in welchen er auch die Einwirkungen der Brom- und Jodwasserstoffsäure bekannt gab. Es wurden dort die dem Monochlormethyläther correspondirenden Brom- und Jodderivate beschrieben. A. de Sonay, Assistent des Verfassers, beschäftigte sich mit den gechlorten Derivaten des Methyläthers. Seine Arbeit wurde veröffentlicht in den Bull. acad. roy. Sc. *L. H.*

A. de Sonay. Ueber die gechlorten Derivate des Methylals [3]). — *Trichlormethylal.* Die Einwirkung des Chlors auf Bichlormethylal verläuft genau so, wie auf Monochlormethylal, aber noch viel langsamer. Das erhaltene Product ist eine klare, farblose, etwas dicke Flüssigkeit, welche in reinem Zustande an der Luft raucht. Sie siedet bei 143 bis 145° unter 752 mm Druck. Constitutionsformel: $CH_2<{OCHCl_2 \atop OCH_2Cl}$. *Tetrachlormethylal* bildet kleine, in einander verschlungene Nadeln, welche bei 67 bis 68° schmelzen und bei 185° sieden. Sie sind löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das Tetrachlorproduct besteht aus dem symmetrischen Derivat $H_2C<{OCHCl_2 \atop OCHCl_2}$, gemengt mit einer kleinen Menge des Derivates $H_2C<{OCCl_3 \atop OCHCl_2}$. Aus den bisherigen Versuchen ergiebt sich, dafs das Chlor im Methylal ausschliefslich den Wasserstoff der Gruppe $-OCH_3$ ersetzt. *L. H.*

Joh. Pinnow und G. Pistor. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Nitrosokörper [4]). — Nitrosodimethylanilin wird von

---

[1]) Compt. rend. **119**, 425—426. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Bull. acad. roy. Sc. **28**, 102—109. — [4]) Ber. **27**, 602—609.

Formaldehyd zu Tetramethyldiamidoazoxybenzol und Formylamidodimethylanilin reducirt [1]). p-Nitrodimethylanilin wird von Formaldehyd bei 160° nicht verändert, bei 200° tritt Abspaltung von Dimethylamin und Verharzung ein. Durch Erhitzen von *Formylamidodimethylanilin* mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 100° entsteht unter Abspaltung der Formylgruppe *Pentamethylphenylendiaminjodid*, $C_{11}H_{19}N_2J$, vom Schmelzp. 265°; bei Anwendung äquimolekularer Mengen bildet sich *Trimethylphenylendiaminjodid*, $C_9H_{15}N_2J$, vom Schmelzp. 168°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Formylamidodimethylanilin entsteht *Nitroformylamidodimethylanilin*, $HCO.NH.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$, welches aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 86° krystallisirt und in Alkohol, Chloroform, heifsem Benzol, Aether und Wasser leicht löslich ist. Dieses Nitroderivat liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Abspaltung der Formylgruppe ein *Dimethyltriamidobenzol*, $C_6H_3(NH_2)_2.N(CH_3)_2$, vom Siedep. 289°. Dieses Triamin ist trotz des abweichenden Siedepunktes mit der von Wurster und Sendtner [2]) aus Nitrodimethyl-p-phenylendiaminoxamäthan dargestellten Base identisch, wie aus dem directen Vergleich der Basen und ihrer Acetylderivate hervorgeht. Dieselbe Base entsteht aus dem Mertens'schen Dinitrodimethylanilin, welches die Constitution: $(NO_2:NO_2:N[CH_3]_2 = 1:3:4)$ besitzt. Bei der Bildung des Nitroformylamidodimethylanilins tritt also die Nitrogruppe in die o-Stellung zur Dimethylamingruppe ein. Kocht man Dimethyltriamidobenzol (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (4 Thle.) am Rückflufskühler, so entweicht Methylacetat (Siedep. 57,5°) und aus der Reactionsmasse läfst sich durch Kali das *Methyläthenyl-p-acetylamidophenylenamidin*,



$$CH_3.CO.NH.C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)}_{N}\rangle C.CH_3 + H_2O$$

abscheiden. Die neue Base krystallisirt aus viel heifsem Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 238,5°, die in Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich, in Chloroform, Aether und Ligroin unlöslich sind. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{13}N_3O + C_6H_3N_3O_7$, schmilzt bei 226°. Beim Behandeln von Dimethyltriamidobenzol mit Essigsäureanhydrid tritt demnach in der Kälte zuerst Acetylirung, in der Wärme sodann Amidinbildung unter Methylabspaltung ein, woraus hervorgeht, dafs der Dimethylaminrest in o-Stellung zu einer Amidogruppe sich befindet. Aus dem Acetylderivat vom Schmelzp. 238,5°

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1158. — [2]) Ber. 12, 1806; JB. f. 1879, S. 427.

läfst sich durch Kochen mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. die Acetylgruppe abspalten. Das *Methyläthenylamidophenylenamidin*, $C_9H_{11}N_3$, krystallisirt aus Benzol in weifsen Blättern vom Schmelzp. 76°. Dieselben sind leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Alkohol und heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol und Aether. — Paraformaldehyd reducirt das Nitrosodimethylanilin ebenso wie Formaldehyd zu Tetramethyldiamidoazoxybenzol und Formylamidodimethylanilin, nur unter stärkerer Schmierenbildung. Acetaldehyd und Paraldehyd reagiren mit Nitrosodimethylanilin träger und bilden wohl noch den Azoxykörper, aber kein Acetylamidodimethylanilin. — Auch durch Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylamin bei 160° findet Reduction der Nitrosogruppe statt. Aber aufser unveränderter Substanz konnte aus dem Reactionsproduct kein wohl charakterisirter Körper gewonnen werden. *Min.*

Wyndham R. Dunstan u. A. L. Bossi. Formaldoxim [1]. — Scholl hat *Formaldoxim* nur als Gas und in Lösung im nicht polymerisirten Zustande, sonst nur als weifse, amorphe, polymere Masse erhalten. Die Verfasser erhielten Formaldoxim als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 84 bis 85°, indem sie eine warme, frisch bereitete Mischung von Hydroxylamin (das Chlorhydrat mit der berechneten Menge Natriumcarbonat) und Formaldehyd mit Aether auszogen und die ätherische Lösung fractionirt destillirten. Es gelang nicht, die Flüssigkeit zu krystallisiren. Beim Abkühlen verwandelt sie sich schnell in ein festes Polymeres, und auch bei gewöhnlicher Temperatur findet nach längerem Stehen Polymerisirung statt. Die Flüssigkeit hat einen schwachen Geruch und brennt mit schwach gelber Flamme unter Bildung von viel Cyanwasserstoff. Das Molekulargewicht entspricht der Formel $CH_2:N.OH$. Bei Digestion mit concentrirter Salzsäure wird Formaldoxim in Formaldehyd und Hydroxylamin gespalten, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es aber in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt, indem vorher die Umlagerung in Formamid erfolgt. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalilösungen oder mit Acetylchlorid wird Formaldoxim unter Bildung von Blausäure zerlegt. Mit den Alkalimetallen bildet es unbeständige Derivate, von denen die Natriumverbindung, $CH_2:NONa$, krystallinisch ist, beim Erhitzen unter Wasserverlust explodirt und in Cyannatrium übergeht. Wässerige Lösungen der Salze von Silber, Gold, Kupfer und Quecksilber werden

[1] Chem. News 69, 199—200.

beim Erwärmen mit Formaldoxim heftig reducirt. Leitet man trockenes HCl-Gas in eine wasserfreie ätherische Lösung des Formaldoxims, so scheidet sich das Chlorhydrat als amorphe Masse aus, die aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in prismatischen, bei 136° schmelzenden Krystallen der Zusammensetzung $(CH_2NOH)_3HCl$ erhalten wird. Aus diesem Salz kann reines Formaldoxim leicht gewonnen werden, da es sich in Wasser dissociirt und bei der Destillation der neutralisirten Lösung Formaldoxim giebt. Ein entsprechendes, krystallinisches Bromhydrat, $(CH_2NOH)_3HBr$, Schmelzp. 120°, und ein Jodhydrat können dargestellt werden. Durch spontane Verdampfung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid mit einer ätherischen Lösung von Formaldoxim wird ein beständiges, krystallinisches *Acetformaldoxim*, $CH_2NOCOCH_3$, vom Schmelzp. 133° erhalten, dessen Molekulargewicht in einer Essigsäurelösung der Formel $[CH_2NOCOCH_3]_3$ entspricht. Ein krystallinisches, bei 168,5° schmelzendes, beständiges Benzoylderivat des Formaldoxims wurde gleichfalls bereitet.

*Min.*

R. Jay und Th. Curtius. Ueber Methylenamidoacetonitril, $CH_2:N.CH_2.CN$[1]. — *Methylenamidoacetonitril* entsteht aus Cyanammonium und Formaldehyd nach der Gleichung: $CN.NH_4 + 2CH_2O = C_3H_4N_2 + 2H_2O$. Zur Darstellung des Körpers werden äquimolekulare Mengen von reinem Cyankalium und Chlorammonium in wenig Wasser gelöst und nach und nach 2 Mol. Formaldehyd in die Mischung eingetragen. Die sich lebhaft erwärmende Flüssigkeit überläſst man zwei bis drei Stunden sich selbst und säuert dieselbe dann mit Essigsäure ganz schwach an. Nach 12 stündigem Stehen ist ein krystallisirter Bodensatz von Methylenamidoacetonitril entstanden, welcher abgesaugt und aus heiſsem Wasser umkrystallisirt wird. Der Körper bildet zolllange, glänzende, farblose Prismen vom Schmelzp. 129,5°, ist in heiſsem Wasser oder Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich; er löst sich auch in verdünnten Mineralsäuren und in Eisessig leicht auf, wird aber schon in der Kälte und in kurzer Zeit in Formaldehyd und Amidoacetonitrilsalz zerlegt. Aus einer Lösung von Methylenamidoacetonitril in alkoholischer Salzsäure scheidet sich *salzsaures Amidoacetonitril*, $C_2H_4N_2.HCl$, in hygroskopischen Täfelchen ab. Die freie Base, $NH_2.CH_2.CN$, aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit Silberoxyd unter Aether abgeschieden, bildet ein gelbliches

[1]) Ber. 27, 59–62.

Oel, welches auch im Vacuum unter Zersetzung destillirt. Methylenamidoacetonitril zerfällt beim Kochen in alkoholischer, salzsaurer Lösung glatt in salzsauren Glycinester, Chlorammonium und Formaldehyd: $CH_2:N.CH_2.CN + 2H_2O + C_2H_5OH + 2HCl = HCl.NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 + NH_4Cl + CH_2O$. Löst man Methylenamidoacetonitril in Essigsäure oder salzsaures Amidoacetonitril in Wasser und giebt 1 Mol. Natriumnitrit zu, so entsteht ein goldgelbes Oel von cyanartigem Geruch. Diese Verbindung, die sehr wahrscheinlich *Diazoacetonitril*, $N_2:CH.CN$, ist, liefert durch Behandeln mit Eisenvitriol und Natronlauge und Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin. *Min.*

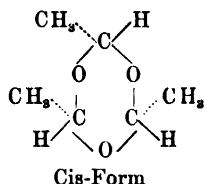
A. Desgrez. Hydratation des Acetylens. Bildung von Paraldehyd [1]). — Das verwendete Acetylen wurde durch Einwirkung von Wasser auf Baryumcarbid dargestellt. Nach der Absorption durch Kohle wurde es im geschlossenen Rohre mit überschüssigem Wasser auf 325° erhitzt. Es resultirte eine Flüssigkeit mit Aldehydcharakter. Bei weiteren Versuchen wurde Acetylendicarbonsäure angewendet, welche beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Acetylen zerfällt. Es entstand *Paraldehyd.* *L. H.*

W. R. Orndorff und John White. Die polymeren Modificationen des Acetaldehyds, Paraldehyd und Metaldehyd [2]). — Nach einer historischen Einleitung über die Polymerisationsproducte des Acetaldehyds, den Par- und den Metaldehyd, führen Verfasser die Molekulargewichtsbestimmungen an. *Metaldehyd* ergab, als sein Molekulargewicht mittelst der kryoskopischen Methode mittelst Phenol bezw. Thymol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, Werthe für die Formel $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$. An dem Metaldehyd wurde das Molekulargewicht auch nach der Hofmann-schen Dampfdichtebestimmungsmethode ermittelt. Da Metaldehyd sich aber theilweise in gewöhnlichen Aldehyd beim Verdampfen dissociirt, so war es nöthig, das Gewicht und Volumen des durch Dissociation gebildeten Acetaldehyds zu bestimmen, um hieraus das Volumen und Gewicht des nicht dissociirten Metaldehyddampfes ermitteln zu können. Zu diesem Zwecke wurde in dem mit Anilindampf geheizten Apparate das Gesammtvolumen von Metaldehyd und gewöhnlichem Aldehyd festgestellt, dann durch Entfernen des äufseren Heizmantels das Rohr des Apparates so rasch als möglich auf Zimmertemperatur gebracht und nun das Volumen des Acetaldehyds abgelesen. Die Differenz dieser beiden Volumina giebt das Volumen des nicht dissociirten Metaldehyds.

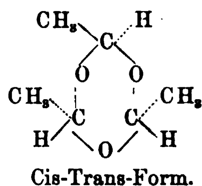
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 362—366. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 43—69.

In ähnlicher Weise läfst sich auch das Gewicht reduciren. Auch diese Dampfdichtebestimmungen ergaben für das Molekulargewicht 64,22 und 70,12, Zahlen, die für die Formel $(C_2H_4O)_3$ sprechen, denn diese verlangt $M = 66{,}00$. Die von Zecchini ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen können keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da sich die Siedepunktsmethode in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Metaldehyds nicht hierzu eignet. Metaldehyd geht schon beim Liegen an der Luft in Paraldehyd einerseits und *Tetraldehyd*, $(C_2H_4O)_4$, über, eine Thatsache, die zum Theil auch schon Troeger beobachtet hat. Dieser Tetraaldehyd gleicht in seinem Aeufseren dem Metaldehyd und läfst sich seine Verschiedenheit nur durch Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege oder nach Hofmann feststellen. Der Uebergang des Metaldehyds in Tetraldehyd, Paraldehyd und wenig Acetaldehyd erfolgt nicht blofs im Hellen, sondern auch im Dunkeln. In Phenol und Thymol ist der Tetraldehyd mehr löslich als der Metaldehyd. Durch warmes Chloroform wird der Tetraldehyd in Metaldehyd verwandelt, während die Lösung Paraldehyd enthält. In dem theoretischen Theile der Arbeit zeigen Verfasser, dafs in dem Par- und Metaldehyd, die beide dasselbe Molekulargewicht haben, beide aus Acetaldehyd unter der Einwirkung desselben polymerisirenden Agens sich bilden und sich denselben Reagentien gegenüber identisch verhalten, zwei stereoisomere Verbindungen vorliegen, für welche Verfasser eine Cis- und Cis-Trans-Form annehmen: Paraldehyd ist die beständige Modification und entspricht der Cis-Trans-Form, während der Metaldehyd die Cis-Form darstellt. Auch für den Tetraldehyd geben Verfasser eine Constitutionsformel an.



Cis-Form



Cis-Trans-Form.

*Tr.*

C. Pomeranz. Ueber den Phenyläther des Glycolaldehyds[1]. — Durch Einwirkung von Monochloracetal auf Phenolnatrium bei Gegenwart von Alkohol bei 200° im Rohr entsteht das *Acetal des Glycolaldehydphenyläthers*, $C_6H_5.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep.

---

[1]) Monatsh. Chem. 15, 739–746.

257°. Wird das Acetal durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure verseift, so erhält man das *Hydrat des Glycolaldehydphenyläthers*, $C_6H_5.O.CH_2.CHO + H_2O$, welches weifse Krystalle vom Schmelzp. 38° bildet und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die wässerige Lösung des Hydrats reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Phenylhydrazin einen gelblichen Niederschlag. Durch Oxydation des Hydrats mit Silberoxyd entsteht die Phenoxylessigsäure vom Schmelzp. 96,5°. Bei 30 mm Druck geht beim Erhitzen des Hydrats zuerst das ganze Hydratwasser fort, hierauf destillirt der *Glycolaldehydphenyläther (Phenoxylacetaldehyd)*, $C_6H_5.O.CH_2.CHO$, zwischen 118 bis 119° als eine farblose, süfslich aromatisch riechende Flüssigkeit, die mit Wasser das oben beschriebene Hydrat bildet. Das *Hydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2$, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 86°. Das *Oxim*, $C_8H_9O_2N$, krystallisirt aus Petroleumäther in Prismen vom Schmelzp. 95° und geht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt in das *Phenoxylacetonitril*, $C_6H_5.O.CH_2.CN$ (wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 239 bis 240°), über. — Mit Ausnahme einiger Zuckerarten ist der Glycolaldehydphenyläther der einzige halogenfreie Aldehyd, der ein beständiges Hydrat liefert.

*Min.*

W. v. Miller und J. Plöchl. Ueber stereoisomere Anilverbindungen [1]). — Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin erhält man, wie früher angegeben [2]), vornehmlich zwei Körper, das einfache, ölige Aethylidenanilin, welches Blausäure anlagert, und eine krystallisirte secundäre Base vom Schmelzp. 126°, welche die Zusammensetzung eines doppelten Aethylidenanilins besitzt, keine Blausäure anlagert und der, ihrem ganzen Verhalten nach, die Constitutionsformel $C_6H_5.NH.CH(CH_3).CH_2.CH:N.C_6H_5$ zukommt. Neben dieser von Eckstein dargestellten Verbindung entsteht, wie Eibner jetzt gefunden hat, unter geeigneten Bedingungen in geringerer Menge eine isomere Base vom Schmelzp. 85 bis 86°, die ebenfalls keine Blausäure anlagert, dieselbe Zusammensetzung und Molekulargröfse hat, wie die Base vom Schmelzp. 126°, sich ebenfalls als secundär charakterisirt und als stereochemisch isomer mit ihr aufgefafst werden mufs. Bringt man zu einer Lösung von 1 Mol. Anilin in Wasser 1 Mol. Acetaldehyd, verdünnt mit dem 20 fachen Volumen Wasser unter Umschütteln und läfst 24 Stunden stehen, so scheidet sich ein zähes, hellgelbes, mit Krystallen durchsetztes Oel aus, welches, vom Wasser befreit, in wenig

[1]) Ber. 27, 1296—1304. — [2]) Ber. 25, 2031; JB. f. 1892, S. 1157 ff.

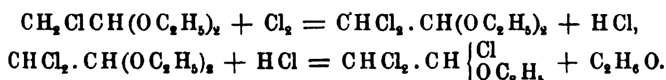
warmem Alkohol gelöst und dem Verdunsten überlassen wird. Es krystallisirt ein Gemisch der Basen vom Schmelzp. 126° und 85°, welche mittelst kalten Alkohols getrennt werden, in welchem die erstere sehr schwer löslich ist. Die neue Base krystallisirt aus einem Gemenge aus $^2/_3$ Vol. Petroläther und $^1/_3$ Vol. Aether in sehr dünnen, langen, seideglänzenden und büschelförmig gruppirten Nadeln, während die hochschmelzende Base kurze, dicke, rhomboëdrische Krystalle bildet. Die neue Base ist in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in Petroläther mäfsig löslich. Sie kann durch geeignete Mittel in die Base vom Schmelzp. 126° übergeführt werden: 1. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (120 bis 130°) im geschlossenen Rohre. Hierbei bildet sich zugleich desto mehr Chinaldin, je höher man die Temperatur hält. 2. Durch halbstündiges Erwärmen mit geringen Mengen Jod in absolut ätherischer Lösung auf dem Wasserbade. 3. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base unter Eiskühlung. 4. Durch Benzoylirung nach der Methode von Schotten-Baumann erhält man neben einer geringen Menge von Benzanilid ein Gemisch der Benzoylverbindungen beider Basen, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Das Benzoylproduct der Eckstein'schen Base bildet dünne, beiderseitig zugespitzte Tafeln vom Schmelzp. 218°. Das neue, leichter lösliche Benzoylderivat, $C_{23}H_{22}ON_2$, krystallisirt in rechteckigen Tafeln vom Schmelzp. 186°. 5. Durch Behandeln der niedrig schmelzenden Base mit Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung in der Kälte erhält man einen amorphen, bernsteingelben Körper von der Formel $C_{18}H_{20}N_2O$, welcher wahrscheinlich das Acetylderivat der Base vom Schmelzp. 85,5° ist. Das Acetylderivat der hoch schmelzenden Base bildet Nadeln vom Schmelzp. 188°. — Aufser in der vorstehend beschriebenen Weise gelingt die Darstellung der neuen Base auch noch, wenn man statt freien Anilins dessen Salze anwendet, so bei der Condensation von Acetaldehyd mit Anilinchlorhydrat, -acetat und -sulfat. Neben der labilen Base entsteht immer die Base von Eckstein. Bei Anwendung von essigsaurem Anilin erhält man die neue Verbindung in grofser Menge; es scheint dies die beste Methode zur Darstellung derselben zu sein. *Min.*

E. Schär. Das Verhalten des Chloralhydrats zu Alkohol [1]. —

[1] Zeitschr. Oesterr. Apoth.-Ver. **48**, 510—512; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 584.

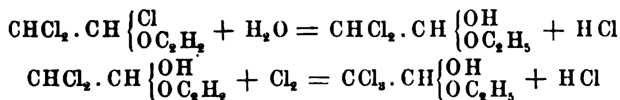
Das Verhalten des Chloralalkoholats in Wasser läfst vermuthen, dafs bei der allmählichen Lösung das Alkoholat in das Hydrat übergeht. Bei der Lösung des *Chloralhydrats* in Alkohol findet offenbar der umgekehrte Procefs statt, indem sich das entstehende Alkoholat in Alkohol auflöst. *Sd.*

Paul Fritsch. Ueber die Chlorirung des Alkohols[1]). — Chlor wurde unter Kühlung in Alkohol eingeleitet. Zur Entfernung der Salzsäure digerirte man bei 30 bis 40° mit Marmor, bis die Kohlensäureentwickelung aufhörte. Aus dem Reactionsgemisch wurden die chlorirten Acetale durch Wasser abgeschieden und durch Destillation gereinigt; der Chlorgehalt wurde bestimmt. *Monochloracetal* entstand nach der Gleichung: $3\,C_2H_6O + 2\,Cl_2 = 3\,HCl + H_2O + CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. Dieses erste Stadium der Alkoholchlorirung wurde erreicht durch Behandeln von 1 Liter Alkohol mit etwa 300 g Chlor. Läfst man weiter Chlor einwirken, so scheidet sich ein Oel ab, dessen Menge mit fortgesetztem Chloreinleiten zunimmt, bis man zu einer Grenze gelangt, wo bei Temperaturen unter 25 bis 30° die weitere Absorption des Chlors beinahe aufhört. Es finden folgende Reactionen statt:



$$CH_2ClCH(OC_2H_5)_2 + Cl_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + HCl,$$
$$CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = CHCl_2.CH\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_6O.$$

Die Zusammensetzung des abgeschiedenen Oeles ist: 20 Proc. *Dichloracetal* und 80 Proc. *Trichloräther*. Wird nun, wenn bei 25° das Chlor kaum noch substituirend wirkt, die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt, so beobachtet man, dafs bei 42 bis 45° die obere Schicht verschwindet. Der Trichloräther des zweiten Stadiums wird durch ausgeschiedenes Wasser in *Dichloraldehydalkoholat* umgewandelt (drittes Stadium). Als Endproduct der Alkoholchlorirung tritt neben *Chloralalkoholat* als Hauptproduct auch *Chloralhydrat* auf:



$$CHCl_2.CH\begin{cases}Cl\\OC_2H_2\end{cases} + H_2O = CHCl_2.CH\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases} + HCl$$
$$CHCl_2.CH\begin{cases}OH\\OC_2H_2\end{cases} + Cl_2 = CCl_3.CH\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases} + HCl$$

In untergeordnetem Mafse wird auch noch *Chloral* gebildet. Das von Liebig als schwerer Salzäther bezeichnete Product besteht aus Monochloracetal, Dichloracetal und Trichloräther. Es werden noch Vorschriften zur Darstellung von Mono- und Dichloracetal gegeben. *L. H.*

---

[1]) Ann. Chem. 279, 288—301.

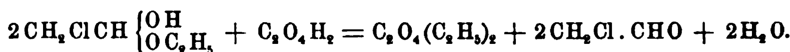
Paul Fritsch und Wilhelm Schumacher. Ueber die Chlorirung des Aethers [1]). — In 3 kg Aether wurde unter Kühlung so viel Chlor eingeleitet, dafs er etwa zur Hälfte in Dichloräther verwandelt sein konnte. Die bei 90 bis 95° siedende Fraction besitzt den Chlorgehalt des *Monochloräthers*. Dieser entsteht also bei der Chlorirung des Aethers, ist aber sehr leicht zersetzlich und deswegen nicht rein zu gewinnen. — Wenn man Chlor in Aether einleitet, bis bei etwa 150° Grünfärbung eintritt, so resultirt ein Gemenge von *Di-* und *Trichloräther*, welche durch fractionirte Destillation nicht völlig rein getrennt werden können. Der Dichloräther wird durch Wasser sehr leicht und unter Erwärmung zersetzt in *Monochloraldehydalkoholat*:



und Salzsäure. Ersteres ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 80° siedet, mit aldehydartigem Geruch. Bei der Destillation zersetzt es sich in das *Hydrat des Monochloraldehyds*, $CH_2Cl.CHO + \frac{1}{2} H_2O$ und *Monochloracetal*,



Die Darstellung des Monochloraldehyds geschah durch Erhitzen des Monochloraldehydalkoholats mit Oxalsäure auf 150°:



Dieser Weg bedeutet eine Vereinfachung und Verbesserung der Darstellung von Monochloraldehyd. Läfst man Monochloraldehydalkoholat zu etwa dem doppelten Volumen Alkohol mit Salzsäuregas zutropfen, so erhält man *Monochloracetal*. Die Darstellung eines gemischten Acetales durch Behandlung des Alkoholats mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff gelang nicht; man erhält beim Fractioniren Dimethyl- neben Diäthylmonochloracetal. — Trichloräther wurde zur Umwandlung in *Dichloraldehydalkoholat*,



mit Wasser und Marmor behandelt. Durch Destillation zerfällt genannte Verbindung in das bei 170 bis 180° siedende Dichloracetal und in ein bei 105° siedendes Product, das ein Hydrat des Dichloraldehyds von der Formel $CHCl_2.CHO + 2 H_2O$ zu sein scheint. *L. H.*

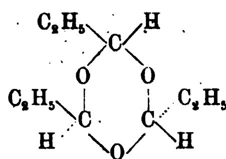
[1]) Ann. Chem. 279, 301—310.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung von Chloralhydrat mit Coffeïn [1]). D. R.-P. Nr. 75847 vom 6. October 1892. — Coffeïn und Chloralhydrat (oder auch Chloral), in wässeriger oder alkoholischer Lösung in molekularen Verhältnissen zusammengebracht, vereinigen sich zu einem Additionsproduct von der Formel: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + CCl_3.CH(OH)_2$. Diese Verbindung läfst sich aus wenig Wasser von 30° unzersetzt umkrystallisiren. Sie zersetzt sich durch trockene Erhitzung sowohl wie beim Kochen ihrer Lösung. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit soll sie gegenüber dem schwer löslichen Coffeïn namentlich für medicinische Zwecke von Bedeutung sein. *Min.*

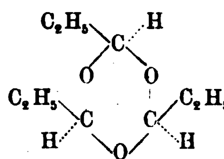
W. R. Orndorff und Miss L. L. Balcom. Die polymeren Modificationen des Propionaldehyds: Para- und Metapropionaldehyd [2]). — Propionsäurealdehyd läfst sich polymerisiren und bildet einen Para- und einen Metapropionaldehyd. Ersterer ist eine Flüssigkeit, letzterer ein fester Körper. Der *Parapropionaldehyd* wurde bereitet, indem reinster Propionaldehyd mit Salzsäuregas polymerisirt wurde; die Salzsäure wurde alsdann durch Baryumcarbonat beseitigt und die mit Chlorcalcium getrocknete Flüssigkeit schliefslich sorgfältig fractionirt destillirt. Der reine Parapropionaldehyd siedet unter Zersetzung bei 169 bis 170°, erstarrt bei —20° zu einer krystallinischen Masse; sein specifisches Gewicht bei 0° ist 0,9549 verglichen mit Wasser bei 4°. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich hingegen in Alkohol und Aether. Das Molekulargewicht, auf kryoskopischem Wege mit Phenol als Lösungsmittel bestimmt, entspricht der Formel $C_9H_{18}O_3 = (C_3H_6O)_3$. Hierfür spricht auch eine Dampfdichtebestimmung, die nach V. Meyer ausgeführt wurde. — *Metapropionaldehyd.* Derselbe wurde in bekannter Weise dargestellt, bildet ein festes Product und gab auf kryoskopischem Wege das der Formel $(C_3H_6O)_3$ entsprechende Molekulargewicht. Beim Stehen zersetzt sich der Metapropionaldehyd in Parapropionaldehyd und einen tetramolekularen Aldehyd, $(C_3H_6O)_4$. Aus den Untersuchungen der Verfasser ergiebt sich, dafs Parapropionaldehyd und frisch bereiteter Metapropionaldehyd dasselbe Molekulargewicht und dieselbe empirische Formel haben und unterscheiden Verfasser eine Trans- und eine Cis-Form:

---

[1]) Patentbl. 15, 608. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 645—650; vgl. auch diesen JB., S. 1055.



Trans-Form.



Cis-Form.

Die Trans-Modification dürfte wohl dem beständigeren Parapropionaldehyd entsprechen, während der weniger beständige Metapropionaldehyd höchst wahrscheinlich der Cis-Form entspricht. *Tr.*

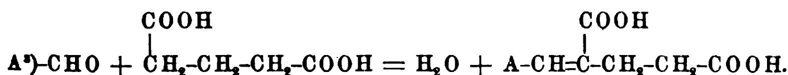
M. Tarugi. Ueber die Natur des Butylchlorals [1]). — R. Schiff [2]) hatte gefunden, dafs aus dem Additionsproduct des Ammoniaks an Butylchloral durch Essigsäureanhydrid ein bei 158° schmelzender Körper, das Acetylbutylchloralammoniak, entsteht. Dieselbe Verbindung wurde auch aus Butylchloral und Acetamid erhalten. In ähnlicher Weise entsteht aus Butylchloralammoniak und Benzoylchlorid und aus Butylchloral und Benzamid ein und derselbe bei 132° schmelzende Körper. Pinner hat nun später gefunden, dafs die beiden soeben erwähnten Verbindungen bei 170 resp. 150° schmelzen. Der Zweck der Untersuchung des Verfassers war, nach einer Erklärung dieser Abweichungen zu suchen. *Butylchloralacetamid*, $C_6H_{10}O_2NCl_3$, wurde durch Schmelzen äquimolekularer Mengen Butylchloralhydrat und Acetamid erhalten. Die Reactionsmasse wird zuerst mit Wasser gewaschen und mit einer siedenden Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol extrahirt. Es wird bei dieser Behandlung eine bei 158° schmelzende Verbindung gelöst, während ein bei 170° schmelzender Körper zurückbleibt. Die beiden Substanzen sind isomer, und die niedrig schmelzende wird mit $\alpha$ bezeichnet, um sie von der höher schmelzenden, $\beta$, zu unterscheiden. In analoger Weise wurden zwei *Butylchloralbenzamide*, $C_{11}H_{12}O_2NCl_3$, vom Schmelzp. 135 resp. 146°, und zwei *Butylchloralformamide*, $C_5H_8O_2NCl_3$, vom Schmelzp. 125 und 132° erhalten. Aus Butylchloral und Urethan konnte dagegen nur eine bei 118° schmelzende Verbindung gewonnen werden. Die Isomerie der erwähnten Verbindungen kann unmöglich auf eine Spiegelbildisomerie zurückgeführt werden, weil die erhaltenen Verbindungen optisch inactiv sind. Die beiden Butylchlorale, welche aus den zwei Butylchloralacetamiden regenerirt waren, wurden mit einander verglichen, sie gaben denselben Trichlorbuttersäureäthyläther und dasselbe Oxim, so dafs

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 229—236. — [2]) JB. f. 1877, S. 609.

sie identisch erschienen. Das aus dem $\alpha$-Butylchloralacetamid gewonnene Butylchloral lieferte mit Acetamid von Neuem *nur* die $\alpha$-Verbindung (Schmelzp. 158°), während das Butylchloral aus der $\beta$-Verbindung mit Acetamid *nur* letztere regenerirte. Dies führt dazu, in dem gewöhnlichen Butylchloral das Vorhandensein zweier isomeren Verbindungen anzunehmen. *Mio.*

L. Bouveault und L. Rousset. Darstellung des Valeraldehyds [1]). — Verfasser haben die bekannte Methode zur Darstellung des *Valeraldehyds* verbessert, so dafs sie eine Ausbeute an reinem Aldehyd von 60 Proc. des angewandten Alkohols erzielten. Sie liefsen eine Mischung von 1100 g Natriumbichromat, 900 g concentrirter Schwefelsäure und 2250 g Wasser langsam zu dem Amylalkohol (1 kg), der sich in einem mit Kühler versehenen und im Wasserbade erwärmten Ballon befindet, fliefsen. Man richtet sich mit dem Zugeben des Oxydationsgemisches nach der Menge des abdestillirenden Aldehyds. Das Destillat besteht aus nahezu gleichen Theilen Alkohol und Aldehyd. Man entwässert es mit pulverisirtem, geschmolzenem Natriumacetat und trennt dann das Gemisch durch fractionirte Destillation. Um den Aldehyd absolut trocken zu erhalten, mischt man ihn mit einem Zehntel seines Gewichtes Essigsäureanhydrid und destillirt abermals fractionirt. Dieses Trockenmittel läfst sich nicht blofs bei Aldehyden und Ketonen, sondern auch bei Terpentinöl zweckmäfsig verwenden. *Tr.*

Rudolph Fittig. Condensation von Aldehyden mit der Glutarsäure [2]). — Versuche, Benzaldehyd mit glutarsaurem Natrium bezw. mit Valeraldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu condensiren, ergaben, dafs es nicht möglich ist, die Reaction so zu leiten, dafs eine Lactonsäure gebildet wird, dafs vielmehr immer anstatt derselben die isomere, ungesättigte, zweibasische Säure entsteht und die Condensation nur nach der Gleichung verläuft:

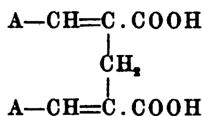


$$A^{3)}\text{-}CHO + \underset{\displaystyle CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH}{\overset{COOH}{|}} = H_2O + A\text{-}CH{=}\underset{\displaystyle C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH.}{\overset{COOH}{|}}$$

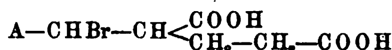
Die Tendenz der Aldehyde, mit Glutarsäure zusammenzutreten, ist gering. Die Reaction des Valeraldehyds auf Glutarsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat oder metallischem Natrium führt zur gleichen ungesättigten Säure. Dabei entsteht als Haupt-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 300—302. — [2]) Ann. Chem. 282, 334—338. — [3]) A = Alkyl.

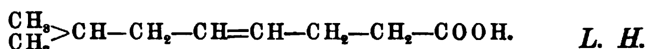
product eine zweite Säure, welche durch Vereinigung von 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Glutarsäure entstand, und welche als *Divaleralglutarsäure* bezeichnet wird:



Die Hydrobromide der Säuren sind wahrscheinlich nach der Formel:



constituirt. Das Hydrobromür der Valeralglutarsäure liefert beim Kochen mit Wasser eine ungesättigte Säure, *Isononen*säure, $C_9H_{16}O_2$. Diese Reaction tritt immer dann ein, wenn das Bromatom zu dem Carboxyl sich in der β-Stellung befindet. Die Isononensäure ist demnach eine γδ-ungesättigte Säure von der Formel:



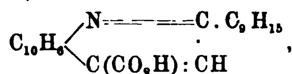
*L. H.*

Emil Bronnert. Isovaleraldehyd und Glutarsäure[1]). — *Isovaleralglutarsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, wird erhalten aus Isovaleraldehyd, glutarsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, durch Erhitzen auf 150°, ferner aus Isovaleraldehyd und Glutarsäureester mit Natrium oder Natriumäthylat nach Claisen. Die reine Säure krystallisirt in Blättchen bezw. farblosen Nadeln und schmilzt bei 75°. *Isovaleralglutarsaures Baryum*, $C_{10}H_{14}O_4Ba + H_2O$, wurde durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Baryum erhalten und bildet glänzende Blättchen. *Isovaleralglutarsaures Calcium*, $C_{10}H_{14}O_4Ca + H_2O$, wird analog dargestellt und bildet feine Schüppchen. *Isovaleralglutarsaures Silber*, $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$, wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch salpetersaures Silber als käsiger Niederschlag abgeschieden. — Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf die Säure. *Dibromisamylglutarsäure*, $C_{10}H_{16}Br_2O_4$. Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung im zerstreuten Tageslicht bei 0°. Das Product bildet zusammengewachsene Krystallkörner, welche bei 148° schmelzen. *Monobromisamylglutarsäure*, $C_{10}H_{17}BrO_4$, wird erhalten durch Einwirkung des achtfachen Gewichtes von bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig. Glänzende Krystallnadeln, welche bei 109° schmelzen. Durch Kochen der Monobromsäure

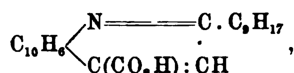
[1]) Ann. Chem. 282, 344—363.

mit dem 30fachen Gewicht Wasser erhält man prismatische, bei 117,5° schmelzende Krystalle. Diese neue Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, ist isomer mit der bei 75° schmelzenden Isovaleralglutarsäure. *Isononensäure* (Isovaleralbuttersäure), $C_9H_{16}O_2$. Diese Säure ist das Hauptproduct bei der Zersetzung der gebromten Säure mit Wasser. Farblose Flüssigkeit, welche leichter ist als Wasser. *Isononensaures Calcium*, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 9H_2O$, wurde mit kohlensaurem Calcium dargestellt und bildet glänzende Krystallplatten. *Isononensaures Baryum*, $(C_9H_{15}O_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt in dünnen Blättchen. *Isononensaures Silber*, $C_9H_{15}O_2Ag$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. *Dibromisononylsäure*, $C_9H_{16}Br_2O_2$, wird durch Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung der Säure erhalten. Farblose, wasserklare Säulen, welche bei 65° schmelzen. Krystallform: asymmetrisch. $a:b:c = 0,6829:1:0,32876$. Bei der Destillation der Isovaleralglutarsäure unter vermindertem Druck resultirt im Wesentlichen ein Oel, welches hauptsächlich das Anhydrid der Säure ist, verunreinigt mit etwas einer kohlenstoffärmeren Substanz, wahrscheinlich unveränderter Säure. *Diisovaleralglutarsäure*, $C_{15}H_{24}O_4$. Diese Säure wird von den anderen mit Hülfe des Calciumsalzes getrennt. Aus diesem scheidet Salzsäure die Säure in weifsen Nadeln ab, welche bei 220° schmelzen. Krystallform: monosymmetrisch. *Diisovaleralglutarsaures Baryum*, $C_{15}H_{22}O_4Ba$, wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten und bildet dünne Nadeln. *Diisovaleralglutarsaures Calcium*, $C_{15}H_{22}O_4Ca$, wird analog dargestellt. *Diisovaleralglutarsaures Silber*, $C_{15}H_{22}O_4Ag_2$, ist ein weifser, lichtbeständiger Niederschlag. *Dibromid*, $C_{15}H_{24}Br_2O_4$, wird erhalten durch Zugabe von Brom zu der in Schwefelkohlenstoff suspendirten Säure. Ein schweres Pulver, welches bei 185 bis 186° schmilzt. *Tetrabromid*, $C_{15}H_{24}Br_4O_4$, wird leicht erhalten, wenn Brom in sehr concentrirter Lösung mit der Säure zusammenkommt. Lange, farblose Nadeln, die bei 172° schmelzen. *Dihydrobromid*, $C_{15}H_{26}Br_2O_4$. Wenn man die Säure mit wenig, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig übergiefst, bilden sich kleine, glänzende Nadeln, die bei 174° schmelzen und bei 180° sich zersetzen. Die Diisovaleralsäure ist sehr beständig, Natriumamalgam wirkt nicht darauf ein. Beim Kochen mit Natronlauge bleibt sie unverändert. Ebenso beim Kochen mit Salzsäure. Bei der trockenen Destillation entsteht ein braunes, neutrales Oel, welches den Geruch des polymerisirbaren Valeraldehyds besitzt und aufserdem in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. *L. H.*

O. Doebner. Ueber das Vorkommen des Citronellals neben Citral im Citronenöl[1]). — Zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen wird das betreffende Oel mit je 1 Mol. Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in absolut alkoholischer Lösung am Rückflufskühler etwa drei Stunden erhitzt; nach dem Erkalten scheiden sich die aus den Aldehyden entstandenen *α-Alkyl-β-Naphtocinchoninsäuren* krystallinisch aus. Aus Citronenöl wurde so ein Gemenge erhalten, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in die schwer lösliche *Citryl-β-naphtocinchoninsäure*,



und in die leichter lösliche *Citronellal-β-naphtocinchoninsäure*,



zerlegt werden konnte. Die Citrylverbindung enthält $^1/_2$ Mol. Wasser und krystallisirt aus heifsem Spiritus in citronengelben Blättern vom Schmelzp. 197°; das Chlorhydrat bildet orangerothe Nadeln, das Silbersalz ist ein weifses Pulver. Die Säure spaltet sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und *Citryl-β-naphtochinolin*, $C_{22}H_{23}N$, ein braunes Oel. Die Citronellalverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 225° und ist in Wasser, Aether, Benzol unlöslich. Das Chlorhydrat bildet lange, grüngelbe Nadeln. Durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht das *Citronellal-β-naphtochinolin*, $C_{22}H_{25}N$ (Nadeln vom Schmelzp. 53°), welches ein in gelben Blättchen krystallisirendes Platinsalz giebt. Die Eigenschaften der beiden aus Citronenöl erhaltenen Säuren stimmen mit denjenigen der aus reinem Citral dargestellten Citryl-β-naphtocinchoninsäure einerseits, der aus reinem Citronellal gewonnenen Citronellal-β-naphtocinchoninsäure andererseits vollkommen überein. Es ist hierdurch auch das Citronellal neben Citral im Citronenöl nachgewiesen. *Min.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber den Aldehyd des Lemongrasöls[2]). — Dodge hat aus dem *Lemongrasöl* einen Aldehyd isolirt, den er als *Citriodoraldehyd* bezeichnet, während Tiemann und Semmler ihn Citral nannten und die Formel $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.COH$ für ihn aufstellten. Die An-

[1]) Arch. Pharm. 232, 688—691. — [2]) Compt. rend. 118, 1050—1053.

nahme ist nun berechtigt, dafs das von Verfassern aus dem Lemongrasöl isolirte Methylheptenon von der Oxydation des Citriodoraldehyds stammt und dafs beide Körper eine analoge Constitution besitzen. Da nun die von Verfassern für das Methylheptenon aufgestellte Constitutionsformel im Widerspruch steht mit der von Tiemann und Semmler aufgestellten, so haben Verfasser den obigen Aldehyd in seinem Verhalten gegen Natriumdichromat und Schwefelsäure geprüft. Wird von der oxydirenden Substanz so viel angewandt, als $(O_4)$ entspricht und das Oxydationsmittel zu dem mit Eis gemischten Aldehyd langsam zugegeben, so konnte neben Ameisensäure und Essigsäure Methylheptenoncarbonsäure, $C_8H_{13}O.COOH$, nachgewiesen werden. Es ist somit wahrscheinlich, dafs die ölige Säure von Tiemann und Semmler, die bei der Destillation Methylheptenon gab, und die sie für ein Homologes der Glycerinsäure hielten, nichts anderes ist, als die erwähnte Methylheptenoncarbonsäure. Bei einer stärkeren Oxydation des Citriodoraldehyds, bei der sie den Aldehyd zu einer kochenden Lösung von Chromsäure-Schwefelsäure tropfen liefsen, entstand Kohlensäure, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure und Terebinsäure. Kocht man ferner den Aldehyd 24 Stunden mit seinem dreifachen Gewicht Eisessig, so entsteht Cymol. Für die Bildung des Cymols ist die Formel von Tiemann und Semmler ausreichend, doch läfst sie keine Erklärung für die Oxydationsproducte zu, denn nach der obigen Formel müfste Valeriansäure anstatt Methylheptenoncarbonsäure bezw. Terebinsäure entstehen. Nimmt man jedoch für den Citriodoraldehyd die Formel $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.C(COH):C(CH_3)_2$ an, so läfst sich sowohl die Bildung der Methylheptenoncarbonsäure, als auch des Methylheptenons und der Terebinsäure erklären. Die stärkere Oxydation der Methylheptenoncarbonsäure liefert zunächst die Teraconsäure, die unter dem Einflufs der verdünnten Schwefelsäure in Terebinsäure übergeht. Auch die Bildung des Cymols läfst sich mit dieser Formel in Einklang bringen. *Tr.*

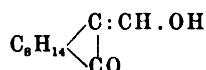
## Ketone.

L. Claisen. Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen [1]. — Arbeiten, welche Verfasser mit L. Fischer und N. Stylos ausführte, haben gezeigt, dafs *Ameisenäther* sich mit

[1]) Ann. Chem. 281, 306—313.

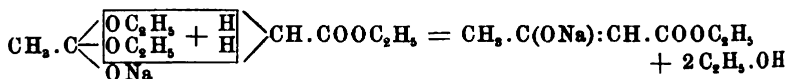
*Aceton* und *Acetophenon* bei Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat leicht zu Körpern verbindet, welche die Zusammensetzung von Natriumsalzen des *Formylacetons* und des *Formylacetophenons* besitzen: 1. $CH_3.CO.CH_3 + CHO.OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = CH_3.CO.CHNa.COH + 2C_2H_5.OH$; 2. $C_6H_5.CO.CH_3 + CHO.OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CO.CHNa.COH + 2C_2H_5OH$. Aus diesen Natriumsalzen sind viele andere, zum Theil schön krystallisirende Derivate (Kupfersalze, Benzolazoverbindungen, Phenylhydrazone, Pyrazole, Oxime, Isoxazole, Cyanketone u. s. w.) gewinnbar, über welche in Kürze schon früher berichtet worden ist. Die Formylketone selbst sind dagegen leicht veränderliche Körper; das Formylaceton, wenn aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt, geht sehr rasch in *Triacetylbenzol* über, und auch das Natrium-Formylacetophenon kann durch Erwärmen mit Eisessig leicht in *Tribenzoylbenzol* verwandelt werden. In derselben Weise können Ketone von der allgemeinen Formel $R.CO.CH_2.R$, wie Diäthylketon, Aethylphenylketon, Desoxybenzoïn u. s. w., mit Ameisenäther verbunden werden. Man gelangt so zu Formylketonen, $R.CO.CH(R).COH$, welche im Gegensatz zum Formylaceton und Formylacetophenon auch in freiem Zustande beständig und unzersetzt destillirbar sind. Auf die in Ketonen enthaltene Gruppirung $.CO.CHR_2$ wirkt dagegen Ameisenäther nicht ein; das Wasserstoffatom der mit Carbonyl verbundenen Methingruppe ist weder durch Formyl, noch überhaupt durch Säureradicale ersetzbar. Ganz entsprechende Erfahrungen sind von Piutti und von Wislicenus jun. bei der Condensation der Säureäther unter einander gemacht worden. Es zeigte sich, dafs auch in den Säureäthern von der Formel $R_2:CH.COOC_2H_5$ das Wasserstoffatom der Methingruppe nicht durch Säureradicale ersetzbar ist. Der Unterschied, den die Gruppirungen $.CO.CH_3$ und $.CO.CH_2.R$ in den Ketonen im Gegensatz zu $.CO.CHR_2$ und $.CO.CR_3$ zeigen, kann benutzt werden, um festzustellen, ob in einem Keton von unbekannter Constitution eine der beiden angegebenen Gruppen enthalten ist. Wenige Tropfen des betreffenden Ketons werden in 2 bis 3 ccm Aether gelöst und mit etwas Ameisenäther und Natriumschnitzeln zusammengebracht. Unter öfterem Schütteln läfst man eine halbe bis eine Stunde stehen, erwärmt schliefslich gelinde und zerstört dann noch etwa vorhandenes Natrium durch Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol. Hierauf säuert man mit Eisessig an, fügt Wasser hinzu und trennt die ätherische Schicht von der wässerigen; die erstere verdünnt man mit Alkohol und prüft, ob durch Eisenchlorid eine Rothfärbung (dunkel gelbroth, blutroth oder violett-

roth, seltener blauviolett) bewirkt wird. E. Hori hat gefunden, dafs die Rothfärbung mit aller Intensität eintrat, bei den folgenden Ketonen: Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon, Pinakolin, Diäthylaceton (unsymmetrisches), Diäthylketon, Lävulinsäureäther, Mesityloxyd, Acetophenon, Phenylpropylketon, Dibenzylketon, Benzalaceton. Phenylisopropylketon dagegen, Benzophenon, Phoron und Dibenzalaceton gaben nur eine schwache, bräunlich gelbe Färbung. Diese einfache Probe dürfte wohl auch ein Mittel bieten, um die Aether der sogenannten primären Säuren, $R.CH_2.COOH$, von denen der secundären und tertiären ($R_2CH.COOH$ und $R_3C.COOH$) zu unterscheiden. Die Untersuchung des Formylcamphers hat als sicheres Resultat ergeben, dafs die Constitution dieses Körpers durch die Formel

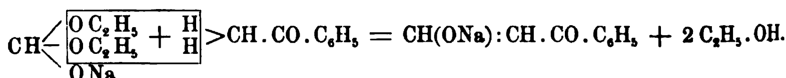


ausgedrückt werden mufs. Zu demselben Ergebnifs hat die Untersuchung anderer Formylketone, namentlich des Formylacetons geführt und kann es somit keinem Zweifel unterliegen, dafs die ganze Classe der formylirten Ketone und der formylirten Säureäther in entsprechender Weise zusammengesetzt ist. Der Name Formylverbindungen ist daher für diese Substanzen nicht mehr zutreffend; statt des früher in ihnen angenommenen, einwerthigen Formyls .COH enthalten sie die zweiwerthige Gruppe :CH.OH, welche zum Formyl in derselben Beziehung steht, wie die zweiwerthige Oximidogruppe zum einwerthigen Nitrosorest. Um diese Beziehung zu den Oximidoverbindungen auszudrücken, hat Verfasser der Bezeichnung „Oximido" die Bezeichnung „*Oxymethylen*" nachgebildet und die in Frage kommenden Körper *Oxymethylenverbindungen* genannt. Die Existenz der Oxymethylenverbindungen durchbricht zunächst die Allgemeingültigkeit der Erlenmeyer'schen Regel, wonach die Gruppirung :C:CH.OH sich unter allen Verhältnissen in die Aldehydform :CH.COH umlagern soll. Ferner ergiebt sich aus dem Verhalten der Oxymethylenverbindungen die definitive Widerlegung der von Geuther und Nef dem Acetessigäther beigelegten Formel $CH_3.C(OH):CH.COOC_2H_5$, die so lange discutirbar war, als man keine Körper kannte, welche nachweislich und unzweifelhaft eine solche Constitution besitzen. Dieses bisher mangelnde Vergleichsobject ist nunmehr in den Oxymethylenverbindungen gegeben; sie enthalten die im Acetessigester und dessen Monoalkylderivaten von Nef vorausgesetzten Gruppen .CO.CH:C(OH). und .CO.C(R):C(OH)., weichen aber in ihrem Ver-

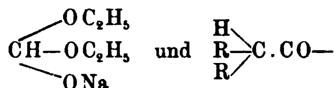
halten so total von jenem ab, dafs von einer Gleichartigkeit der Constitution und von dem Vorhandensein eines Hydroxyls in den 1-3-Ketonsäureäthern fortan nicht mehr die Rede sein kann. Die Constitution des Natracetessigäthers ist nicht bekannt; es bleibt daher, wenn man seine Bildung auf das Schema:



zurückführt, zweifelhaft, ob nicht nachträglich eine Umlagerung der primär entstehenden Oxynatriumverbindung in $CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5$ stattfindet. Die Alkalisalze der Oxymethylenverbindungen aber enthalten nachweislich das Metall an Sauerstoff gebunden; ihre Bildung, beispielsweise die des Natriumoxymethylenacetophenons aus Acetophenon, Ameisenäther und alkoholischem Natriumäthylat, kann daher nur durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



Man versteht nun auch leicht, warum Ameisenäther auf die Gruppirung $.CO.CHR_2$ trotz des einen noch vorhandenen, austauschbaren Wasserstoffatoms nicht einwirken kann, weil eben zwischen



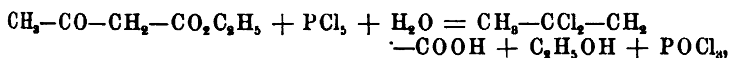
der durch die Theorie geforderte Austritt von 2 Mol. Alkohol nicht mehr möglich ist. *Min.*

Mac Elroy. Contraction wässeriger Lösungen des Acetons[1]. — Es wurden Mischungen bekannten Gewichtes von Aceton und Wasser hergestellt und deren specifisches Gewicht bei 20 und 25° bestimmt. Für jede Mischung wurde das Volumen der Gewichtsmenge des Acetons und der des Wassers bestimmt und beide Zahlen addirt. Das Gewicht der Mischung Aceton und Wasser dividirt durch das specifische Gewicht bei 20 bezw. 25° ergab das wirkliche Volumen, welches die Mischung bei der betreffenden Temperatur einnahm. Aus der Differenz zwischen der letzten Zahl und obiger Summe wurde die Contraction in Procenten

[1] Amer. Chem. Soc. J. **16**, 618—620.

berechnet. Vier Tabellen geben eine Uebersicht über die erhaltenen Zahlen. *L. H.*

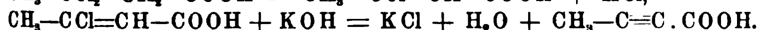
A. Desgrez. Hydratation des Allylens $CH_3-C\equiv CH$[1]. — Es wurde von der unter dem Namen *Tetrolsäure*, $CH_3-C\equiv C-COOH$, bekannten Allylencarbonsäure ausgegangen. Zur Darstellung dieser Säure behandelt man Acetessigester mit Phosphorpentachlorid und Wasser. Es entsteht zuerst $\beta$-Dichlorbuttersäure, welche 1 Mol. Salzsäure verliert und sich in $\beta$-Chlorcrotonsäure umwandelt. Mit Kali behandelt, giebt diese Säure Tetrolsäure:



$$CH_3-CO-CH_2-CO_2C_2H_5 + PCl_5 + H_2O = CH_3-CCl_2-CH_2-COOH + C_2H_5OH + POCl_3,$$



$$CH_3-CCl_2-CH_2-COOH = CH_3-CCl=CH-COOH + HCl,$$



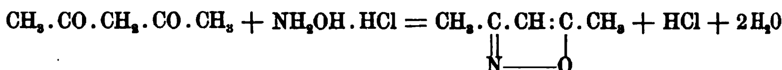
$$CH_3-CCl=CH-COOH + KOH = KCl + H_2O + CH_3-C\equiv C.COOH.$$

Tetrolsäure ist leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 76° und zersetzt sich bei 210° in Kohlendioxyd und *Allylen*: $CH_3-C\equiv C-COOH = CH_3-C\equiv CH + CO_2$. Die Säure, in der achtfachen Menge Wasser gelöst, wurde in Stahlröhren eine halbe Stunde lang auf 325 bis 330° erhitzt. Man erhielt *Aceton*: $CH_3-C\equiv CH + H_2O = CH_3-CO-CH_3$. Die zweite mögliche Reaction: $CH_3-C\equiv CH + H_2O = CH_3-CH_2-CHO$ war nicht eingetreten. *L. H.*

Ugo Prati. Ueber die Bildung der Oxime[2]. — Verfasser hat namentlich den Verlauf der Reaction zwischen *Aceton* und *Hydroxylaminchlorhydrat* quantitativ verfolgt. Es war vorauszusehen, dafs diese Reaction: $(CH_3)_2CO + NH_2OH.HCl = (CH_3)_2C:NOH + HCl + H_2O$ nicht in einem Sinne verlaufen könne, sondern umkehrbar sei und zu einem Gleichgewichtszustande führen würde. Denn bekanntlich werden die Oxime im Allgemeinen durch die Einwirkung von Säuren zersetzt und in die entsprechenden Ketone zurückverwandelt. Die Versuche bestätigten diese Annahme. Die Reaction zwischen Hydroxylaminchlorhydrat und Aceton vollzieht sich in wässeriger Lösung etwa zu einem Drittel; um sie zu Ende zu führen, mufs man die freiwerdende Säure neutralisiren, wie man ja auch bei der Darstellung von Oximen, um zu guten Ausbeuten zu gelangen, immer in alkalischen Lösungen arbeitet. Und in der That bestätigten Versuche, dafs bei Gegenwart von Baryt die Reaction in *einem* Sinne sich vollzieht. — Bei der Einwirkung von *Hydroxylaminchlorhydrat* auf *Acetylaceton* kann bekanntlich statt des zu erwartenden Oxims Dimethylisooxazol entstehen, gemäfs der Gleichung:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 391—394; vgl. auch diesen JB., S. 1055. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 310—316.



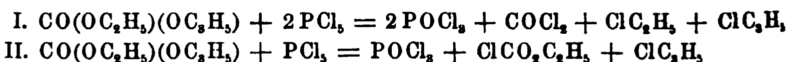
$$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + NH_2OH.HCl = CH_3.\underset{\|\;\;\;\;\;\;\;\;}{C}.CH:\underset{|}{C}.CH_3 + HCl + 2H_2O$$
$$N\text{——}O$$

und eine solche ringförmige Verbindung müfste der Einwirkung der Salzsäure widerstehen. Aber auch hier führte die Reaction, wie beim Aceton, zu einem Gleichgewichtszustand, so dafs anzunehmen ist, dafs in wässeriger Lösung das Monoxim sich bildet und besteht. *Rh.*

Paul Fritsch. Ueber die Chlorirung des Acetons [1]. — Vergleiche Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1893, S. 828. *Min.*

Paul C. Freer. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton [2]. — Vergleiche Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1893, S. 826 bis 828. *Min.*

Paul C. Freer. Zur Kenntnifs des Acetons. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Natriumaceton [3]. — Das feste Salz, das bei dieser Einwirkung entsteht, besteht nicht aus reinem Chlornatrium, sondern enthält ca. 15 Proc. kohlensaures Natrium. Das flüssige Reactionsproduct wurde durch Fractioniren in zwei Theile, einen bis 110° und einen höher siedenden, getheilt. Bei der Destillation wird eine beträchtliche Menge Salzsäure entwickelt, die sich erst beim Destilliren bildet, denn sonst würde sie das Natriumcarbonat des festen Niederschlages angreifen; sie ist daher als Additionsproduct der entstandenen, ungesättigten, organischen Verbindungen vorhanden. Die niedrig siedende Fraction enthält Aethylalkohol und unveränderten Chlorkohlensäureester. Bei 129 bis 130° destillirte eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche mit Phenylhydrazin nicht reagirt. Dieses Oel addirt Brom sofort und in der Kälte ohne HBr-Entwickelung und liefert bei der Verseifung mittelst Barytwasser oder verdünnter Salzsäure Kohlensäure, Aethylalkohol, Isopropylalkohol und Aceton. Verfasser liefert den Beweis, dafs dieses Oel einen *Kohlensäureester des Isoacetons*, $CH_2:C(CH_3).O.CO_2C_2H_5$, enthält. Neben diesem Product müssen Kohlensäurediäthylester und Diisoacetonester zugegen sein. Mit diesen Vorstellungen stimmt das Verhalten der Fraction zwischen 128 und 130° gegen Phosphorpentachlorid überein, indem dabei nach den Gleichungen:



$$\text{I. } CO(OC_2H_5)(OC_3H_5) + 2PCl_5 = 2POCl_3 + COCl_2 + ClC_2H_5 + ClC_3H_5$$
$$\text{II. } CO(OC_2H_5)(OC_3H_5) + PCl_5 = POCl_3 + ClCO_2C_2H_5 + ClC_3H_5$$

[1] Ann. Chem. 279, 310—319. — [2] Daselbst 278, 116—140. — [3] Daselbst 283, 380—391.

Phosphoroxychlorid, Phosgen, Aethylchlorid, Chlorkohlensäureäthylester und $\beta$-Chlorpropylen (2-Chlorpropen) gebildet werden. Die über 150° siedenden Reactionsproducte wurden behufs Entfernung der Condensationsproducte des Acetons mit Phenylhydrazin behandelt und dann im Dampfstrome destillirt. Es wurde ein unter 30 mm Druck bei 114° constant siedender Körper von der Formel $C_9H_{14}O_3$ isolirt, welcher einen ätherischen, an Mesityloxyd erinnernden Geruch besitzt und sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure glatt in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zersetzt. Dieses Verhalten deutet auf einen *Isomesityloxydkohlensäureester*, $(CH_3)_2:C:CH.C(OCO_2C_2H_5):CH_2$. *Min.*

Heinr. Apetz und Carl Hell. Einwirkung der Salpetersäure auf Aldehyde und Ketone, insbesondere auf Dimethylketon[1]. — Hell und Kitrosky[2]) hatten früher gezeigt, dafs nur leicht oxydable Substanzen, wie Aldehyde, Ketone, ungesättigte Verbindungen der Fettreihe u. s. w., bei der Oxydation mit Salpetersäure Nitrile bilden. Es werden zunächst wasserstoffhaltige Reductionsproducte der Salpetersäure gebildet, welche dann mit der Aldehygruppe zu einer Cyangruppe sich condensiren. Diese Versuche wurden inzwischen fortgesetzt. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon wurden einige Tropfen erhalten, welche den Siedepunkt eines Gemenges von Capronitril und Oenanthonitril besafsen. Aus Acetophenon wurde neben Benzoësäure und Nitroproducten des Acetophenons Benzonitril erhalten; aus 20 g Keton 0,3 g an rohem Nitril. Benzaldehyd läfst sich durch Salpetersäure in kein Nitril überführen, ebenso wenig Furfurol. — Durch Einwirkung von reiner, rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf *Aceton* wurde ein Oel von dem Verhalten des von Behrend und Schmitz[3]) beschriebenen Körpers erhalten. Die Reaction war sehr heftig und wurde durch Kühlen des Kolbens mit Eiswasser gemäfsigt. Beim Zersetzen des Oeles mit Wasser entwich neben Kohlensäure und Stickoxyd auch Stickoxydul und die hellgelbe Lösung gab mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazinderivat der Brenztraubensäure. Die Analyse des Oeles sprach für ein Gemisch von $C_3H_4O_4N_2$ mit $CHO.CO.CH(NOH)$. Das Oel löst sich in Ammoniak unter starker Erwärmung; aus der dunkel rothbraunen Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen perlmutterglänzende Blättchen oder Nädelchen ab. Im getrockneten Zustande stellt das Product dünne Schüppchen dar von grau-

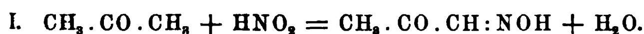
[1]) Ber. 27, 933—946. — [2]) Ber. 24, 979; JB. f. 1891, S. 669 f. — [3]) Ber. 26, 626; Ann. Chem. 277, 310; JB. f. 1893, S. 820 ff.

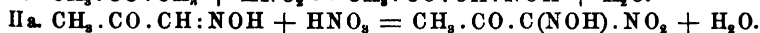
gelber, bronzeartiger Farbe; es ist in Wasser, Aether, Petroläther so gut wie unlöslich, löslich in heifsem Eisessig und in viel heifsem Alkohol, in Aceton und in concentrirter Schwefelsäure. Der mit Thierkohle gereinigte Körper bildet hellgelbe, glänzende Blättchen von der empirischen Formel $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ oder $C_{12}H_{11}O_3N_9$; nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser entsteht die Verbindung $C_{24}H_{20}O_5N_{18}$ von gleichem Habitus wie das Ausgangsmaterial. Bei der Acetylirung mit Acetylchlorid treten zwei Acetyle ein; das *Acetylderivat*, $C_{28}H_{26}O_8N_{18}$, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, gelblich weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165° und läfst sich nicht in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandeln. Das *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{19}N_{18}O_6(COC_6H_5)_3$, krystallisirt aus Benzol in kleinen, gelblich weifsen Nadeln vom Schmelzp. 193 bis 195°. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) auf die Ammoniakverbindung entsteht ein *Trinitroderivat*, $C_{24}H_{19}O_6N_{18}(NO_2)_3$, welches lange, gelblich weifse Nadeln bildet. Mit Brom erhält man aus dem Ammoniakderivat ein Gemenge verschieden hoch bromirter Producte, die noch näher untersucht werden sollen. Die Versuche über die Oxydation des Ammoniakderivats mit Chamäleonlösung sind noch nicht abgeschlossen. Soviel steht indefs fest, dafs dabei nur ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs oxydirt wird, dafs jedoch sämmtlicher Stickstoff in dem erhaltenen Oxydationsproduct, einer sehr kräftigen Säure von der Formel $C_3H_3O_3N_3$, sich vorfindet. Diese neue Säure ist ein Isomeres oder Polymeres der Isomeren der Cyanursäure oder Fulminursäure. Das gleiche Condensationsproduct $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf das ölige Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton. Die Betrachtungen bezüglich der Bildung des Körpers $C_{24}H_{22}O_6N_{18}$ und der Natur des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aceton entstehenden Productes siehe im Original. *Min.*

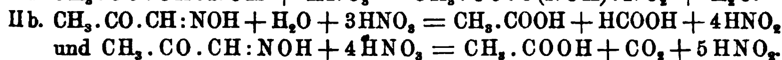
Robert Behrend und Heinrich Tryller. Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure. II [1]). — In einer früheren Mittheilung haben Behrend und Schmitz [2]) darauf hingewiesen, dafs die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde und Ketone nicht einem einfachen Oxydationsvorgange ihre Entstehung verdanken, sondern dafs sich zunächst Isonitrosoketone oder Isonitrosoaldehyde

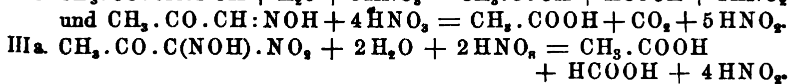
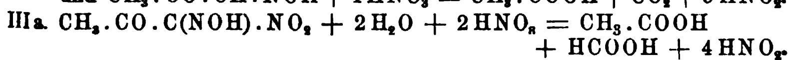
[1]) Ann. Chem. 283, 209—245. — [2]) Daselbst 277, 310; JB. f. 1893, S. 820 ff.

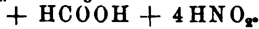
bilden, welche dann erst durch die Salpetersäure weiter verändert werden. Für diese Ansicht spricht vor Allem, dafs weder Aldehyd noch Aceton in der Kälte von reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) angegriffen werden, und dafs zur Einleitung der Reaction die Anwesenheit von salpetriger Säure nöthig ist, welche wenigstens im nascenten Zustande Ketone in Isonitrosoketone verwandelt. Ferner läfst sich die Entstehung von Blausäure, Nitrilen und Ammoniak am einfachsten durch Annahme einer intermediären Bildung von Oximen erklären. In der That erhielten Behrend und Schmitz durch Einwirkung salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf *Aceton* unter Bedingungen, welche der Erhaltung der Zwischenproducte möglichst günstig waren, in reichlicher Ausbeute ein öliges Gemisch stickstoffhaltiger Producte, welches nach den Verfassern zu einem Drittel bis zur Hälfte aus *Acetylmethylnitrolsäure*, $CH_3.CO.C(NOH).NO_2$, besteht. Diese stellt einen gut krystallisirten, allerdings sehr zersetzlichen Körper vom Schmelzp. 62° dar. Unter denselben Bedingungen erhält man aus Methyläthylketon neben Essigsäure und Ameisensäure beträchtliche Mengen von Aethylnitrolsäure und Dinitroäthan. Dafs als Zwischenproducte der Reaction Isonitrosoketone gebildet werden, wird dadurch wahrscheinlich, dafs Isonitrosoaceton durch Salpetersäure unter Bedingungen, welche den bei der Reaction herrschenden möglichst ähnlich sind, zum Theil oxydirt, zum Theil aber in Acetylmethylnitrolsäure verwandelt wird; aus Isonitrosomethyläthylketon entsteht neben Oxydationsproducten Aethylnitrolsäure. Von Nebenreactionen abgesehen, würden sich die Hauptphasen der Oxydation des Acetons durch folgende Gleichungen darstellen lassen:

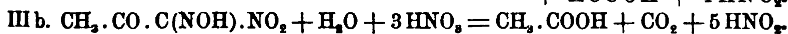

I. $CH_3.CO.CH_3 + HNO_2 = CH_3.CO.CH{:}NOH + H_2O.$


IIa. $CH_3.CO.CH{:}NOH + HNO_3 = CH_3.CO.C(NOH).NO_2 + H_2O.$


IIb. $CH_3.CO.CH{:}NOH + H_2O + 3HNO_3 = CH_3.COOH + HCOOH + 4HNO_2$
und $CH_3.CO.CH{:}NOH + 4HNO_3 = CH_3.COOH + CO_2 + 5HNO_2.$

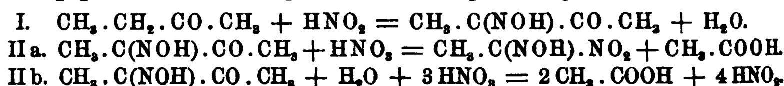


IIIa. $CH_3.CO.C(NOH).NO_2 + 2H_2O + 2HNO_3 = CH_3.COOH$


$+ HCOOH + 4HNO_2.$


IIIb. $CH_3.CO.C(NOH).NO_2 + H_2O + 3HNO_3 = CH_3.COOH + CO_2 + 5HNO_2.$

Das Auftreten von Stickoxydul läfst sich in folgender Weise formuliren: $CH_3.CO.CH{:}NOH + HNO_3 = CH_3.COOH + HCOOH + N_2O$. Als Nebenproducte entstehen in sehr geringer Menge Blausäure, Ammoniak, Oxalsäure und wahrscheinlich Brenztraubensäure. Die Oxydation des *Methyläthylketons* liefert unter ähnlichen Bedingungen neben farblosen, gasförmigen Producten hauptsächlich Essigsäure, Aethylnitrolsäure, Dinitroäthan, etwas Ameisensäure,

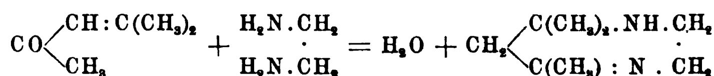
sehr wenig Ammoniak und Blausäure. Der Vorgang wird in seinen Hauptphasen durch folgende Gleichungen dargestellt:



$$\text{I.}\quad CH_3.CH_2.CO.CH_3 + HNO_2 = CH_3.C(NOH).CO.CH_3 + H_2O.$$
$$\text{II a.}\quad CH_3.C(NOH).CO.CH_3 + HNO_3 = CH_3.C(NOH).NO_2 + CH_3.COOH$$
$$\text{II b.}\quad CH_3.C(NOH).CO.CH_3 + H_2O + 3\,HNO_3 = 2\,CH_3.COOH + 4\,HNO_2.$$

Die Nebenproducte werden durch weitere Oxydation der Aethylnitrolsäure gebildet werden. Verfasser haben die Nitrolsäuren auch aus den Isonitrosoketonen dargestellt und gefunden, daſs salpetrige Säure auf die Ketone ebenso wirkt wie Salpetersäure. Hinsichtlich der alten und neuen Formeln der Nitrolsäuren und der Pseudonitrole erklären sich Verfasser für die Beibehaltung der alten Formeln, betrachten aber die Frage keineswegs als endgültig entschieden. — *Aethylnitrolsäure* läſst sich sehr bequem aus käuflichem, rohem Methyläthylketon gewinnen. Zur Darstellung werden 15 g Methyläthylketon mit 20 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) gemischt und etwa 8 g Salpetrigsäureanhydrid zugeleitet. Nach fünf Stunden wird die braun gewordene Lösung mit Wasser und Aether behandelt. Der aus dem Aether gewonnene Körper wird abgepreſst und aus Wasser umkrystallisirt. Schmelzp. 82 bis 83°. *Min.*

J. Guareschi. Einwirkung von Aethylendiamin auf Phoron und Mesityloxyd [1]). — Man erhält Aceton und eine Base $C_8H_{16}N_2$, die man auch direct aus dem Mesityloxyd darstellen kann. Diese Reaction kann in folgender Weise erklärt werden: Zunächst entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phoron Mesityloxyd und Aceton; dann bildet sich aus Mesityloxyd und Aethylendiamin die Base $C_8H_{16}N_2$:

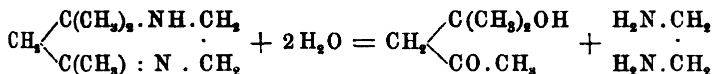


$$CO\begin{cases}CH:C(CH_3)_2\\ CH_3\end{cases} + \begin{matrix}H_2N.CH_2\\ \vdots\\ H_2N.CH_2\end{matrix} = H_2O + CH_2\begin{cases}C(CH_3)_2.NH.CH_2\\ \qquad\qquad\vdots\\ C(CH_3):N.CH_2\end{cases}$$

Zur Ausführung der Operation mischt man gepulvertes Phoron mit Aethylendiaminhydrat, das in Wasser gelöst ist. Die neue Base ist eine ölige Flüssigkeit von scharfem Geruch, die nach längerer Zeit über Schwefelsäure zu krystallisiren scheint. Verfasser stellte das Chloroplatinat, $C_8H_{16}N_2.H_2PtCl_6$, und das Sulfocyanplatinat, $C_8H_{16}N_2.H_2Pt(CNS)_6$, dar. Beim Destilliren mit Wasser zerfällt die Base in Aceton und Aethylendiamin. Diese Reaction läſst sich erklären, wenn man annimmt, daſs zunächst sich Mesitylalkohol und Aethylendiamin bildet:

---

[1]) Atti dell' Accademia delle Scienze di Torino 29; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 198.



und dafs jener in Gegenwart von Aethylendiamin sich in 2 Mol. Aceton zersetzt, in analoger Weise, wie dies Günzburg für die Wirkung des concentrirten Kalis beobachtet hat. *Min.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Condensation von Isovaleraldehyd mit gewöhnlichem Aceton [1]). — Die von Claisen mit aromatischen Aldehyden und Ketonen erzielte Condensation haben Verfasser auch am Valeraldehyd mit Erfolg angewandt. Zu diesem Zwecke liefsen sie eine Mischung von 100 Thln. Valeraldehyd, 100 Thln. Aceton, 100 Thln. 10 proc. Natronlauge und 600 Thln. Wasser drei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die unlösliche Schicht sammelt man dann, trocknet sie mit geschmolzenem Natriumacetat und rectificirt. Man gewinnt so eine angenehm riechende Fraction, die bei 750 mm bei 180° siedet und als *Amylidenaceton* oder *Methylheptenon* von der Formel $C_8H_{14}O=(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$ anzusehen ist. Die Dichte ist bei 0° gleich 0,8580, der Brechungsindex $n_2 = 1,4425$ ($\lambda_2 = 645$). Mit Bisulfit entsteht ein krystallinisches Product. Das *Oxim* siedet bei 225 bis 230°. Um die Frage zu entscheiden, ob das Isoamylidenaceton wirklich ein 2-Methyl-4-hepten-6-on und nicht das isomere 2-Methyl-3-hepten-6-on darstellt, haben es Verfasser mit Natriumdichromat und Schwefelsäure oxydirt und sind hierbei zur Isovaleriansäure gelangt, ein Beweis, dafs die erste Formel die richtige ist, da im anderen Falle Isobuttersäure hätte entstehen müssen. Verfasser haben noch eine Anzahl Reactionen angeführt, die erkennen lassen, dafs das von ihnen dargestellte Methylheptenon nicht identisch ist mit dem von Wallach und später auch von Tiemann und Semmler beschriebenen Methylheptenon. *Tr.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung eines neuen Riechstoffes aus Citral, genannt Jonon. D. R.-P. Nr. 73089 vom 25. April 1893 [2]). — Citral und Aceton condensiren sich bei Anwesenheit von Wasser unter hinreichend langer Einwirkung von Erdalkalimetallhydraten (z. B. Barythydrat) oder von Alkalimetallhydraten zu einem Keton, $C_{13}H_{20}O$, *Pseudojonon* genannt, das den Reactionsproducten mittelst Aether entzogen und durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck und Behandlung im Dampfstrome gereinigt wird. Es siedet unter 12 mm Druck bei 143 bis 145°, hat einen eigenartigen, aber

[1]) Compt. rend. 118, 198—201. — [2]) Patentbl. 15, 154.

nicht ausgesprochenen Geruch, verbindet sich als Keton mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und anderen substituirten Ammoniaken und geht unter der Einwirkung verdünnter Säuren (z. B. durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Glycerin auf den Siedepunkt dieses Gemisches) in ein isomeres Keton, das eigentliche *Jonon*, über. Das in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, und eventuell noch vermittelst seiner Ketoncondensationsproducte gereinigte Jonon siedet unter 12 mm Druck bei 128° und besitzt einen frischen Blumengeruch, welcher an den Geruch der Veilchen und zugleich etwas an den Geruch der Weinblüthe erinnert. Jodwasserstoffsäure führt es bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{18}$, über, welcher unter 12 mm Druck bei 106 bis 112° siedet und durch starke Oxydationsmittel in eine bei 214° schmelzende Säure, $C_{12}H_{12}O_6$, umgewandelt wird. Die Ketoncondensationsproducte des Jonons mit Phenylhydrazin und anderen Ammoniakderivaten können auch direct aus denjenigen des Pseudojonons durch Säuren gewonnen werden. *Min.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung neuer Riechstoffe aus Citral und den Homologen des Acetons, sowie aus Citronellon und Aceton. D. R.-P. Nr. 75120 vom 8. September 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 73089 vom 25. April 1893][1]. — In dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren zur Herstellung eines Riechstoffes (genannt Jonon) aus Citral und Aceton kann dieses durch Methyläthylketon oder andere homologe Acetone ersetzt werden. So erhält man aus Citral und Methyläthylketon das *Methylpseudojonon* (siedet unter 21,5 mm Druck bei 160 bis 175°). Dieses geht unter dem Einflufs verdünnter Säuren in das *Methyljonon* über, welches bei einem Druck von 24 mm bei 155 bis 160° siedet, und dessen Geruch an den des Jonons erinnert. Das Citral kann durch das Citronellon ersetzt werden; man erhält aus diesem und Aceton das *Dihydropseudojonon* (siedet unter 21 mm Druck bei 153 bis 156°) und hieraus das unter einem Druck von 23,5 mm gegen 136° siedende *Dihydrojonon*, das einen frischen Blumengeruch besitzt. *Min.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber ein natürliches, ungesättigtes Keton[2]. — Verfasser haben Lemongrasöl (Andropogon citratus) der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Sie isolirten drei Fractionen bei 12 mm Druck,

---

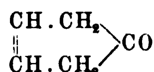
[1]) Patentbl. **15**, 484. — [2]) Compt. rend. **118**, 983—986.

von denen die erste bei 65 bis 75°, die zweite bei 110 bis 115° überging, während die dritte eine viscose, braune Flüssigkeit bildet, die vorläufig nicht näher untersucht wurde. Die zweite Fraction enthielt den von Dodge isolirten Aldehyd. In der ersten Fraction, die ein Terpen enthalten soll, konnten nun Verfasser, als sie Lemongrasöle verschiedenen Ursprunges untersuchten, neben dem angenommenen Terpen immer ein ungesättigtes Keton nachweisen, das sich leicht mit Bisulfit verbindet. In einem Falle wurde nur das Keton, in einem anderen Falle viel Terpen und wenig Keton erhalten. Mittelst Natriumbisulfit lassen sich diese beiden Körper trennen. Durch Zersetzen der Natriumbisulfitverbindung mit Natriumcarbonat erhält man das Keton, das durch Destillation mit Essigsäureanhydrid getrocknet wird und bei 169 bis 170° siedet. Es besitzt einen starken, angenehmen Geruch, entspricht der Formel $C_8H_{14}O$, hat das spec. Gew. 0,8632 bei 0°, den Brechungsindex $n_{645} = 1,4608$ und giebt mit Natriumhypobromit und Jodkalium in der Kälte Jodoform. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure liefert das Keton Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton. Für die Constitutionformel dieses Ketones nehmen Verfasser auf Grund ihrer Versuche die folgende an: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, wonach es als *Methyl-2-hepten-2-on-6* anzusehen ist. Mit dem von Wallach beschriebenen Methylheptenon sowie mit dem von Tiemann und Semmler beschriebenen ist das erwähnte Product nicht identisch. Es bildet ein flüssiges Oxim, das bei 111° bei 10 mm Druck siedet und mit Essigsäureanhydrid sich energisch verbindet zu einem flüssigen Acetylderivat. Das Terpen, welches neben dem erwähnten Keton aufgefunden wurde, siedet bei 175° und besitzt das Drehungsvermögen $\alpha_D = -5° 48'$. Es bindet vier Bromatome. Verfasser glauben, da das Terpen in gewissen Lemongrasölen ganz fehlt, in anderen wieder in sehr grofser Menge auftritt, dafs es als Verfälschung dem Lemongrasöl zugesetzt wird. *Tr.*

Emilius Looft. Ueber das Methylcyklopentenon und einige seiner Derivate; sowie über symmetrisches Cyklopentenon [1]). — Das in rohen Holzölen aufgefundene ungesättigte Ringketon, α-Methyl-β-ketopentamethenylen, wird künftig als Methyl-(1)-cyklopenten-(1)-on-(5) bezeichnet. Die Verbindung des Methylcyklopentenons mit $NaHSO_3$ läfst sich leicht und quantitativ spalten durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Ueberschufs

[1]) Ber. 27, 1538—1542.

bis zum Sieden. — Reduction wurde in ätherischer Lösung mit Natrium vorgenommen. Es entstehen: *Methyl-(1)-cyklopentanol-(5)*, $C_6H_{12}O$, wasserklare Flüssigkeit mit Jodoformgeruch, Siedep. 148 bis 149°; ein *Pinacon*, $C_{12}H_{18}O_2$, dicke, gelbe Flüssigkeit, Siedep. 330°. Das *Oxynitril*, $C_7H_9ON$, entsteht beim Anlagern von Blausäure in wässeriger Lösung, schwere Flüssigkeit, Siedep. 240°. Die *Oxysäure*, $C_7H_{10}O_3$, wurde erhalten durch Verseifung des Oxynitrils mit rauchender Salzsäure, Krystalle vom Schmelzp. 87 bis 88°. Das *symmetrische Cyklopentenon*:



wurde dargestellt durch trockene Destillation des Calciumsalzes der $\Delta^3$-Dihydromuconsäure. Das Keton giebt ein ölförmiges Oxim. Das Chlorhydrat des letzteren wurde auch nur als Oel erhalten. Keton und Oxim addiren energisch Brom. *L. H.*

W. Markownikoff. Untersuchung des Suberons[1]. — *Heptamethylen* oder *Suberan* (Cykloheptan) wird neben einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_7H_{12}$, durch Reduction von Suberyljodid erhalten. Reiner Naphtageruch. Siedep. 117 bis 117,5°. Spec. Gew. bei 0°/0° 0,8253, spec. Gew. bei 20°/20° 0,8094. Giebt bei längerem Stehen mit Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid *Pentabromtoluol*, $C_6Br_5CH_3$, welches aus heifsem Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 283° krystallisirt. Aufserdem wurde bei der Reduction des Suberyljodids noch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten, wahrscheinlich *Suberylen*, $C_7H_{12}$. Dieses, durch Zersetzen von Suberyljodid mit Alkali dargestellt, siedet bei 114,5 bis 115°, zeigt ziemlich kräftigen Acetylen- und Naphtylengeruch und hat spec. Gew. bei 0°/0° 0,8407, bei 20°/20° 0,8245. Das *Suberylenbromid*, $C_7H_{12}Br_2$, ist eine schwere, farblose Flüssigkeit mit starkem Terpentinölgeruch und siedet gegen 330° unter Zersetzung. Bei der Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure auf Suberyljodid im Rohr wird ein Kohlenwasserstoff, $C_nH_{2n}$, erhalten, welcher bei 98 bis 100° siedet. Spec. Gew. bei 0°/0° = 0,7791, bei 15°/15° = 0,7666. Bei längerem Stehen mit Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid liefert der Körper Pentabromtoluol vom Schmelzp. 282 bis 283°. Das Suberon wird durch Salpetersäure zu *α-Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, oxydirt, welche, aus Aether krystallisirt, bei 100 bis 102°, aus Benzol krystallisirt, bei

[1] J. pr. Chem. [2] 49, 409—444; J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 547—564. Ueber den ersten Theil dieser Arbeit vgl. JB. f. 1893, S. 832—833.

105 bis 106° schmilzt. Diese Säure erwies sich identisch mit Hell's Pimelinsäure und mit der Trimethylbernsteinsäure. Das Ammoniaksalz krystallisirt in federartigen Nadeln. Das Hydrazid des Suberons bildet an der Luft unbeständige, weifse Krystalle. — Bei der Destillation des suberinsauren Kalkes wurde neben Suberon eine ziemliche Menge gasförmiger und harziger Producte erhalten; die niedriger siedenden bestanden zum grofsen Theil aus Benzol. *Min.*

A. Angeli und Magnani. Einwirkung der Schwefelchloride auf das Acetylaceton [1]). — In Folge der weitgehenden Analogie zwischen dem Verhalten des Acetessigäthers und dem des Acetylacetons haben die Verfasser die Wirkung der Schwefelchloride auf letzteres studirt, um zu sehen, ob es möglich sei, eine dem Thioacetessigäther analoge Verbindung zu erhalten. Sie fanden aber, dafs in dem von ihnen untersuchten Falle nicht nur eine einzige Verbindung entsteht, sondern deren drei, und zwar das *Thioacetylaceton*, $(CH_3CO)_2CH-S-CH(COCH_3)_2$, das *Dithioacetylaceton*, $(CH_3CO)_2CH-S_2-CH(COCH_3)_2$, und das *Trithioacetylaceton*, $(CH_3CO)_2CH-S_3-CH(COCH_3)_2$. In allen drei Verbindungen ist die Kohlenstoffkette des Acetylacetons unverändert geblieben, da alle drei durch Hydroxylamin und durch Phenylhydrazin Isooxazole resp. Pyrazole liefern. In dieser Hinsicht verhalten sie sich dem Thioacetessigäther vollkommen analog, denn letzterer liefert nach Buchka und Sprague mit Phenylhydrazin Thiophenylmethylpyrazolon. Die Thioacetylacetone besitzen saure Eigenschaften, ihre alkoholischen Lösungen röthen Lackmus, entfärben eine alkalische Phenolphtaleïnlösung und geben endlich unlösliche, wenig beständige Schwermetallsalze. Ihr Schmelzpunkt und ihre Beständigkeit nimmt mit dem Schwefelgehalt zu. Das Monothioacetylaceton schmilzt am niedrigsten und wird z. B. beim Kochen mit Wasser zersetzt, die Trithioverbindung schmilzt dagegen am höchsten und ist gegen siedendes Wasser völlig beständig. Auch Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken auf die Trithioverbindung schwieriger ein als auf die beiden anderen. *Monothioacetylaceton*, $C_{10}H_{14}O_4S$, wird erhalten, wenn man auf 2 Mol. Acetylaceton 1 Mol. $SCl_2$ unter vorsichtigem Kühlen tropfenweise einwirken läfst. Die ausgeschiedene Masse wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Petroläther umkrystallisirt. Lange, farblose, trimetrische Nadeln, die bei 67 bis 72° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser entweicht Schwefelwasserstoff. Das

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 342—364.

*Thiodimethylisooxazol*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, das man durch Kochen mit alkoholischer Hydroxylaminchlorhydratlösung erhält, bildet farblose, langgestreckte, tafelförmige Krystalle, welche bei 127 bis 128° schmelzen. Das analoge *Thiodimethylphenylpyrazol*, $C_{22}H_{22}N_4S$, welches mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht, schmilzt bei 141°. Das früher beschriebene *Dithioacetylaceton*, $C_{10}H_{14}O_4S_2$, schmilzt bei 89 bis 90° und ist mit dem Monoderivat vollkommen isomorph. Durch siedendes Wasser wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung ebenfalls zersetzt. *Trithioacetylaceton*, $C_{10}H_{14}O_4S_3$. Werden gleiche Theile Acetylaceton und Chlorschwefel, $S_2Cl_2$, vorsichtig zusammengebracht, so findet eine heftige Reaction statt, die Flüssigkeit wird gelb und ölig und beim Hinzufügen von Wasser nahezu fest. Nach achtstündigem Stehen wird die ausgeschiedene braune Masse mit Petroläther ausgekocht, aus Benzol umkrystallisirt, mit Schwefelkohlenstoff verrieben und wiederum aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, trimetrischen Krystalle schmelzen bei 130°. Durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bildet sich das *Trithiodimethylisooxazol*, $C_{10}H_{12}O_2N_2S_3$, welches aus Petroleumäther in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 65 bis 66° krystallisirt. Mit Phenylhydrazin erhält man *Trithiodimethylphenylpyrazol*, $C_{22}H_{22}N_4S_3$, das bei 141° schmilzt. *Mio.*

Victor Vaillant. Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Kupferverbindungen des Acetyl- und des Benzoylacetons [1]. — Verfasser liefs auf eine Lösung der Kupferverbindung des Acetylacetons in Chloroform tropfenweise eine Lösung von Schwefelchlorür in Chloroform einwirken, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwunden war. Filtrirt man jetzt von dem gebildeten Kupferchlorür und Schwefel ab, so liefert das Filtrat Krystalle, die sich durch Umkrystallisiren gut reinigen lassen, während die Mutterlauge ein braunrothes Oel von scharfem Geruch enthält. Die krystallinische Verbindung, *Dithioacetylaceton*, entspricht der Formel $C_{10}H_{14}S_2O_4$ und ist identisch mit der von Ch. und A. Combes aus Acetylaceton und Schwefelchlorür gewonnenen Substanz. Die Verbindung schmilzt bei 90 bis 91°, bildet eine in Wasser leicht lösliche *Natriumverbindung*, $C_{10}H_{12}Na_2S_2O_4$, sowie eine *Kupferverbindung* von der Formel $C_{10}H_{12}CuS_2O_4 + 4H_2O$. Läfst man unter den oben beschriebenen Bedingungen Schwefelchlorür auf die Kupferverbindung von Benzoylaceton einwirken, so gelangt man zu einem *Dithiobenzoylaceton*, das in Blättchen krystallisirt. *Tr.*

---

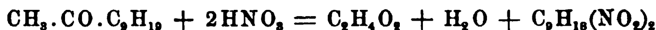
[1]) Compt. rend. **119**, 647—650.

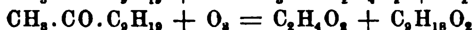
M. Fileti und G. Ponzio. Ueber 2-3-Undekadion [1]). — Die Verfasser haben von Neuem die Einwirkung der Salpetersäure auf Methylnonylketon studirt, welche schon früher von Chiozza, Alexejeff und von Hell und Kitrosky untersucht worden ist. *Methylnonylketon* wurde mit Salpetersäure (1,20) auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Entwickelung rother Dämpfe nachgelassen hatte, das Reactionsproduct darauf in Wasser gegossen und im Dampfstrome destillirt. Das übergegangene Oel wird mit Aether und Kaliumcarbonat geschüttelt; letzteres fixirt die Nonylsäure und das Dinitrononan, dessen Kaliumsalz im Aether aufgeschlämmt bleibt. Die filtrirte ätherische Lösung enthält unverändertes Methylnonylketon und 2-3-Undekadion, welche nach Entfernung des Lösungsmittels durch alkalische Hydroxylaminlösung in ihre Oxime übergeführt werden. Durch Petroleumäther entzieht man dem Gemenge der beiden Oxime das des Methylnonylketons, während das Dioxim zurückbleibt. 2-3-*Undekadion*, $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3.CO.CO.(CH_2)_7.CH_3$. Aus dem Dioxim und Schwefelsäure erhält man kein reines Undekadion, weil letzteres stets Monooxim beigemengt enthält. Das reine Diketon wird nach der Methode von Manasse [2]) aus dem Isonitrosoketon und Amylnitrit erhalten. Die Verfasser haben indessen auch nach dieser Methode nur kleine Mengen des Diketons bekommen können. Sein *Dioxim*, $C_{11}H_{22}O_2N_2$, welches wie oben erwähnt isolirt wird, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 162° und geht beim Erwärmen mit 15proc. Schwefelsäure in ein *Monoxim*, $C_{11}H_{21}O_2N$, vom Schmelzp. 58° über. Dieselbe Verbindung wird auch nach der Methode von Claisen und Manasse [3]) aus Methylnonylketon und Amylnitrit erhalten. Sie besitzt die Constitutionsformel $CH_3.CO.C(NOH).(CH_2)_7.CH_3$, weil sie beim Erwärmen mit 20proc. Schwefelsäure im Rohr auf 200 bis 210° in Nonylsäure, Essigsäure und Ammoniak zerfällt. Das Monooxim, in Alkohol gelöst, giebt mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin ein *Oximhydrazon*, $C_{17}H_{27}ON_3$. Nachdem die Mischung von Monoxim und Phenylhydrazin einige Zeit gestanden hat, fällt man mit Wasser und Essigsäure und krystallisirt den ausgefällten Körper aus Alkohol um. Man erhält auf diese Weise hellgelbe, unbeständige Prismen, die bei 91 bis 93° schmelzen. Beim Kochen der alkoholischen Lösung dieses Oximhydrazons mit rauchender Salzsäure wird die Oximgruppe abgespalten, und es entsteht das

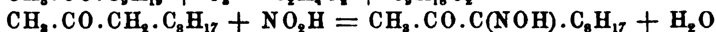
---

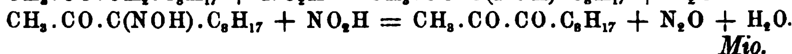
[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 370—378; Gazz. chim. ital. 24, II, 290—299. — [2]) Ber. 21, 2176; JB. f. 1888, S. 1342. — [3]) Ber. 22, 526; JB. f. 1889. S. 1517 ff.

*2-3-Undekadionmonophenylhydrazon*, $C_{17}H_{26}ON_2$, welches ebenfalls bei 91 bis 93° schmilzt, aber beständig ist. Die Körper, welche bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Methylnonylketon entstehen, können sich nach der Ansicht der Verfasser nach folgenden Gleichungen bilden:


$CH_3.CO.C_9H_{19} + 2HNO_3 = C_2H_4O_2 + H_2O + C_9H_{18}(NO_2)_2$


$CH_3.CO.C_9H_{19} + O_2 = C_2H_4O_2 + C_9H_{18}O_2$


$CH_3.CO.CH_2.C_8H_{17} + NO_2H = CH_3.CO.C(NOH).C_8H_{17} + H_2O$

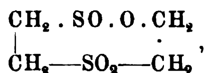

$CH_3.CO.C(NOH).C_8H_{17} + NO_2H = CH_3.CO.CO.C_8H_{17} + N_2O + H_2O.$

*Mio.*

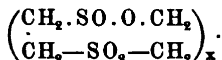
**Sulfone.** — G. Walter. Ueber einige Abkömmlinge des Oxäthylmethylsulfons [1]). — Die Verseifung des Trimethylendisulfons mittelst Barytwasser führt schliefslich zu dem nicht weiter verseifbaren *Oxäthylmethylsulfon*, $CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_3$. Die alkoholische Hydroxylgruppe ist durch Chlor oder den Schwefelsäurerest ersetzbar. *Chloräthylmethylsulfon*, $CH_3SO_2.CH_2.CH_2Cl$, wird durch Einwirkung von $PCl_5$ erhalten. Durch Alkalien wird HCl abgespalten. Gelbes Oel, Schmelzp. 8,5 bis 9°. *Primäres Methylsulfonäthylamin*, $CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.NH_2$. Chloräthylmethylsulfon wird mit Ammoniak zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand enthält primäre und secundäre Base, letztere wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol abgeschieden. Die primäre Base wird als salzsaures Salz abgeschieden, deren *Platinchloridverbindung*, $(CH_3.SO_2.C_2H_4.NH_2.HCl)_2PtCl_4$, in orangefarbenen, rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 220 bis 221° schmilzt. *Secundäres Methylsulfonäthylamin*, $(CH_3.SO_2.CH_2.CH_2)_2NH$, wird erhalten durch Behandeln des *salzsauren Salzes*, $(CH_3.SO_2C_2H_4)_2NH.HCl$, mit Silberoxyd. Das *Platindoppelsalz*, $[(CH_3.SO_2.C_2H_4)_2NH.HCl]PtCl_4$, bildet orangerothe Nadeln oder Prismen, welche bei 159 bis 160° schmelzen. Die *Benzoylverbindung*, $(CH_3.SO_2.C_2H_4)_2N.COC_6H_5$, stellt bitter schmeckende Blättchen dar, Schmelzp. 131°. *Methylsulfonäthylenschwefelsäure*, $CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.SO_4H$, erhält man aus Oxäthylmethylsulfon durch Mischen mit der vierfachen Menge Schwefelsäure und Behandeln mit Baryumcarbonat als *Baryumsalz*, $(CH_3.SO_2.C_2H_4.SO_4)_2Ba + H_2O$, glänzende Krystallblätter, die sich leicht in Wasser lösen. Durch Barytwasser, kalt zugesetzt, wird die Aetherschwefelsäure unter Abscheidung von Baryumsulfat vollkommen verseift. Aus dem Filtrat wird Oxäthylmethylsulfon gewonnen. Auch Ammoniak ruft in der Lösung des Barytsalzes sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat hervor. *L. H.*

[1]) Ber. 27, 3045—3049.

G. Walter. Notiz über eine polymere Form des Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelactons[1]). — Wird die wässerige Lösung der freien *Aethylsulfonäthylensulfinsäure* zur Trockne eingedampft, so verwandelt sich der gröfste Theil der Säure in das dem Diäthylendisulfon isomere Lacton:



das in heifsem Wasser leicht löslich ist. Ein kleiner Theil des Rückstandes erwies sich in Wasser unlöslich, seine procentische Zusammensetzung entspricht jedoch der des Lactons. Auch die Schmelzpunkte (220 bis 222°) beider Körper stimmen überein. Aus dem ganzen Verhalten, sowie aus den analytischen Ergebnissen geht hervor, dafs der Körper eine polymere Form des *Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelactons* ist:



*L. H.*

Ernst Lomnitz. Ueber das Trimethyl-trimethylentrisulfon[2]). — Zur Gewinnung der Oxydationsproducte wurde krystallisirter *Trithioacetaldehyd* mit verdünnter Schwefelsäure und 5 procentiger Kaliumpermanganatlösung behandelt. Das Trisulfon wurde mit Hülfe der krystallisirenden Alkaliverbindung vom Disulfonsulfid getrennt. Die aus dem α-Aldehyd erhaltene Verbindung zeigt dieselben Eigenschaften, wie die aus dem β-Aldehyd erhaltene. Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium-, Silbersalz des aus α-Aldehyd gewonnenen Trisulfons zeigen sich identisch mit den entsprechenden Salzen des aus β-Aldehyd hergestellten Trisulfons. Stereoisomerie ist also nicht vorhanden. *Triäthyltrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(CH_3)_3(C_2H_5)_3$, weifse Krystalle, löslich in Alkohol-Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Schmelzp. 269°. *Diäthyltrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6H(C_2H_5)_2(CH_3)_3$, weifse, glänzende Nadeln, Schmelzp. 239 bis 240°, bildet Metallsalze und halogensubstituirte Derivate. *Monobromdiäthyltrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(C_2H_5)_2(CH_3)_3Br$, weifse Nädelchen, Schmelzp. 221°. *Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(CH_3)_3(C_3H_5)_3$, weifse Nädelchen, löslich in Eisessig, Benzol, Aether, Alkohol, Schmelzp. 267°, bildet ein Bromadditionsproduct. *Tribenzyltrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(CH_3)_3(C_6H_5 . CH_2)_3$, seideglänzende Nadeln, löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schmelzp. 268°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Salpeter-

[1]) Ber. 27, 3043—3045. — [2]) Daselbst, S. 1667—1679.

säure entsteht ein Trinitroderivat. *Trixylyltrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(CH_3)_3(CH_3.C_6H_4.CH_2)_3$, entsteht durch Schütteln mit o-Xylylbromid, dicke Nadeln, Schmelzp. 206°. Salpeterschwefelsäure liefert ein *Hexanitrotrixylyltrimethyltrimethylentrisulfon* vom Schmelzp. 191°. *Tribromtrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(CH_3)_3Br_3$, gut ausgebildete Prismen, löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Alkohol, Schmelzp. 240°. *Trichlortrimethyltrimethylentrisulfon*, $C_3S_3O_6(CH_3)_3.Cl_3$, weifse, spiefsige Nadeln, löslich in Benzol, Aether, Eisessig, Alkohol, Schmelzp. 270°. — Eine Substitution der sauren Wasserstoffatome durch Säureradicale, Säureester oder Ketonreste läfst sich nicht erzielen. *L. H.*

---

## Kohlenhydrate. Pentosen und Hexosen.

Emil Fischer. Synthesen in der Zuckergruppe. II.[1]. — Anknüpfend an den im Jahre 1890 vor der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin über das gleiche Thema gehaltenen Vortrag[2]) veröffentlicht der Verfasser eine zusammenfassende Uebersicht der seitdem von ihm und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen in der Zuckergruppe. Da es nicht möglich ist, die inhaltreiche Abhandlung im Auszuge wiederzugeben, müssen wir uns hier unter Hinweis auf die Jahrgänge 1890 bis 1894 des Jahresberichtes auf die Hervorhebung der wichtigsten Gesichtspunkte und die Aufnahme einiger tabellarischen Zusammenstellungen über den gegenwärtigen Bestand der Zuckergruppe beschränken. Am Schlusse des erwähnten Vortrages wurden als nächste Aufgaben der Forschung auf diesem Gebiete der Ausbau der Gruppe im Sinne der stereochemischen Theorie und die Synthese der complicirteren Kohlenhydrate bezeichnet. Was das letztere betrifft, so beschränken sich die Resultate auf die Entdeckung der Isomaltose[3]), der Glucosidosäuren und der Alkoholglucoside[4]). Dagegen können die zur Lösung des ersten Problems unternommenen Studien im Wesentlichen als abgeschlossen bezeichnet werden. Durch dieselben ist die Zahl der Aldohexosen seitdem von fünf auf 11 gestiegen, und in gleichem Verhältnifs hat die Vermehrung der übrigen Zucker, sowie der zugehörigen Säuren und Alkohole stattgefunden. — *Experimentelle Methoden.* Zu den früheren

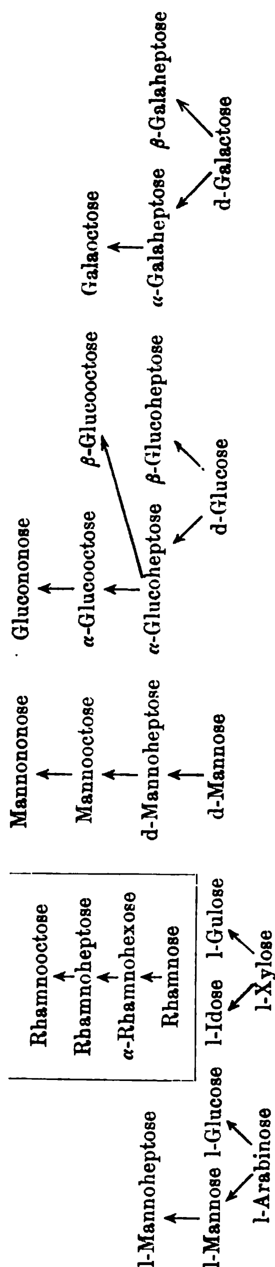
---

[1]) Ber. 27, 3189—3232. — [2]) JB. f. 1890, S. 2130. — [3]) JB. f. 1890, S. 2141. — [4]) JB. f. 1893, S. 862, sowie dieser JB., unter Glucoside.

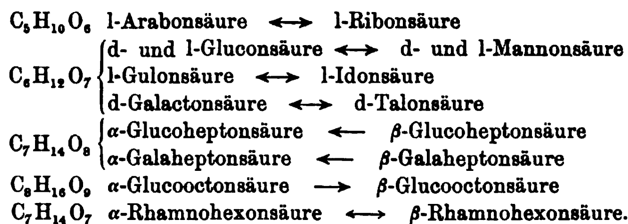
Fundamentalsynthesen ist die Entdeckung und Polymerisation des Glycolaldehyds [1]) zu Tetrose getreten. Für die künstliche Bereitung der Zucker dienten ferner 1. die Oxydation der mehrwerthigen Alkohole mit Brom und Sodalösung [2]), mit Salpetersäure, in einem Falle mit Bleihyperoxyd und Salzsäure und 2. die Reduction der einbasischen Säuren. Die Spaltung inactiver Zucker ist nur durch Bierhefe [3]) bewerkstelligt worden. Die einbasischen Säuren wurden meist durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an die bekannten Zucker gewonnen und in Form ihrer Lactone zu neuen Zuckern reducirt. Die nebenstehende Tabelle I giebt eine Zusammenstellung der mit dieser Reaction bei den Aldosen ausgeführten Synthesen.

Zur geometrischen Umlagerung der einbasischen Säuren werden dieselben jetzt nicht mehr mit Chinolin, sondern mit Pyridin erhitzt. Die Umlagerung beschränkt sich auf das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom; sie ist immer umkehrbar und liefert ein Gemisch der beiden Stereoisomeren, deren Menge übrigens recht ungleich sein kann. In der folgenden Zusammenstellung, welche alle Anwendungen des Verfahrens umfafst, hat der doppelte Pfeil die Bedeutung, dafs die Umlagerung in beiden Richtungen durch getrennte Versuche festgestellt wurde:

Tabelle I.




[1]) JB. f. 1892, S. 1547. — [2]) JB. f. 1890, S. 2125; f. 1893, S. 663. — [3]) JB. f. 1892, S. 1826.



| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_{10}O_6$ | l-Arabonsäure | ⟷ | l-Ribonsäure |
| $C_6H_{12}O_7$ | d- und l-Gluconsäure | ⟷ | d- und l-Mannonsäure |
| | l-Gulonsäure | ⟷ | l-Idonsäure |
| | d-Galactonsäure | ⟷ | d-Talonsäure |
| $C_7H_{14}O_8$ | α-Glucoheptonsäure | ⟵ | β-Glucoheptonsäure |
| | α-Galaheptonsäure | ⟵ | β-Galaheptonsäure |
| $C_8H_{16}O_9$ | α-Glucooctonsäure | ⟶ | β-Glucooctonsäure |
| $C_7H_{14}O_7$ | α-Rhamnohexonsäure | ⟷ | β-Rhamnohexonsäure. |

Ein drittes Verfahren zur Gewinnung der einbasischen Säuren besteht in der Reduction der Lactone der zweibasischen Säuren mit Natriumamalgam [1]). Die zweibasischen Säuren werden durch Oxydation der einbasischen oder des Zuckers mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Die methylirten Zucker gehen bei dieser Behandlung unter Abspaltung des Methyls ebenfalls in Dicarbonsäuren über. Die zweibasischen Säuren können gleichfalls durch Erhitzen mit Pyridin umgelagert werden. Die Reduction der Zucker zu Alkoholen wurde durch veränderte Anwendung des Natriumamalgams verbessert. Die von Meunier aufgefundene Ueberführung derselben in Benzalverbindungen erleichtert ihre Abscheidung. *Der augenblickliche Zustand der Zuckergruppe* ist aus folgender Tabelle II ersichtlich, worin die seit 1891 aufgefundenen Verbindungen mit * bezeichnet sind.

Die in der Tabelle aufgeführte *Idose* und die zugehörigen Säuren sollen demnächst näher beschrieben werden. Die l-Idonsäure entsteht neben der l-Gulonsäure aus Xylose, und beide lassen sich dementsprechend durch Erhitzen mit Pyridin in einander überführen. Auf die gleiche Art wurde die d-Idonsäure aus d-Gulonsäure dargestellt. — *Stereochemie der Zuckergruppe. Keine einzige Beobachtung steht mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs in Widerspruch.* Es werden diejenigen Resultate hervorgehoben, die als Bestätigung der Theorie gelten dürfen. Während bei der Entstehung des ersten asymmetrischen Kohlenstoffatomes die beiden Isomeren stets in gleicher Menge als inactives Product resultiren, kann der weitere Aufbau quantitativ ganz anders verlaufen, wenn das Molekül vorher schon asymmetrisch ist. Es ist der experimentelle Beweis geliefert worden, dafs bei asymmetrischen Systemen auch die weitere Synthese in asymmetrischem Sinne vor sich geht. Hierdurch erfährt die van 't Hoff'sche Theorie eine Erweiterung.

---

[1]) JB. f. 1891, S. 2162, 2170; f. 1892, S. 1822.

Tabelle II.

| | | Aldosen | Einbasische Säuren | Zweibasische Säuren | Mehrwerthige Alkohole |
|---|---|---|---|---|---|
| Biose | | *Glycolaldehyd | Glycolsäure | Oxalsäure | Glycol |
| Triose | | Glycerose (Gemisch von Aldose und Ketose) | *d-i-Glycerinsäure | Tartronsäure | Glycerin |
| Tetrose | | Erythrose | Erythritsäure | 4 Weinsäuren | 2 Erythrite |
| Pentosen | | *d-l-*i-Arabinose | l-Arabonsäure | l-Trioxyglutarsäure | l-Arabit |
| | | Xylose | Xylonsäure | *Xylo-Trioxyglutarsäure (inactiv) | *Xylith (inactiv) |
| | | *l-Ribose | *l-Ribonsäure | *Ribo-Trioxyglutarsäure (inactiv) | *Adonit (inactiv) |
| Methylpentosen | | Rhamnose | Rhamnonsäure | — | Rhamnit |
| | | *Chinovose | — | — | — |
| | | *Fucose | — | — | — |
| Hexosen | Mannitgruppe | d-l-i-Glucose | d-l-i-Gluconsäure | d-l-i-Zuckersäure | d-*l-Sorbit |
| | | *d-*l-*i-Gulose | *d-*l-*i-Gulonsäure | | |
| | | d-l-i-Mannose | d-l-i-Mannonsäure | d-l-i-Mannozuckersäure | d-l-i-Mannit |
| | | *d-*l-*i-Idose | *d-*l-*i-Idonsäure | *d-*l-*i-Idozuckersäure | — |
| | Dulcitgruppe | d-*l-*i-Galactose | d-*l-*i-Galactonsäure | Schleimsäure (inactiv) | Dulcit (inactiv) |
| | | *d-Talose | *d-Talonsäure | *d-*l-Taloschleimsäure | *d-*i-Talit |
| | | — | — | *Alloschleimsäure | — |
| Methylhexosen | | α-Rhamnohexose | α-Rhamnohexonsäure | — | α-Rhamnohexit |
| | | — | *β-Rhamnohexonsäure | — | — |

Tabelle II, Fortsetzung.

| | Aldosen | Einbasische Säuren | Zweibasische Säuren | Mehrwerthige Alkohole |
|---|---|---|---|---|
| | d-*l-*i-Mannoheptose | d-*l-*i-Mannoheptonsäure | *d-Manno-Heptanpentoldisäure | d-*l-*i-Mannoheptit (Perseït) |
| Heptosen | α-Glucoheptose | α-Glucoheptonsäure | α-Gluco- " (inactiv) | α-Glucoheptit (inact.) |
| | *β-Glucoheptose | *β-Glucoheptonsäure | *β-Gluco- " | — |
| | α-Galaheptose | α-Galaheptonsäure | α-Gala- " | α-Galaheptit |
| | *β-Galaheptose | *β-Galaheptonsäure | *β-Gala- " | — |
| Methylheptose | Rhamnoheptose | Rhamnoheptonsäure | — | — |
| Octosen | Mannooctose | Mannooctonsäure | — | Mannooctit |
| | α-Glucooctose | α-Glucooctonsäure | — | *α-Glucooctit |
| | — | *β-Glucooctonsäure | — | — |
| | *Galaoctose | *Galaoctonsäure | — | — |
| | — | Rhamnooctonsäure | — | — |
| Nonosen | Mannononose | MannononVonsäure | — | — |
| | *Glucononose | *Glucononsäure | — | *Glucononit |
| Aromatische Reihe | *Phenyltetrose | *Phenyltetronsäure | — | — |

| | Ketosen | Structur unbekannt | Aldehydsäuren | |
|---|---|---|---|---|
| Triose | Dioxyaceton (enthalten in der Glycerose) | | $[CHOH]_4<\begin{matrix}COOH\\COH\end{matrix}$ | Glucuronsäure<br>Oxygluconsäure (?) |
| Hexosen | d-l-i-Fructose<br>Sorbose | Formose<br>β-Acrose | $[CHOH]_5<\begin{matrix}COOH\\COH\end{matrix}$ | Aldehydgalactonsäure |

**Tabelle III.**

**Pentosen, Pentonsäuren, Pentite und-Trioxyglutarsäuren.**

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| COH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$<br>l-Ribose,<br>l-Ribonsäure | COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$ | COH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$<br>l-Xylose,<br>l-Xylonsäure | COH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$ | COH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$<br>l-Arabinose,<br>l-Arabonsäure | COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$ | COH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$<br>d-Arabinose | COH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$ |

| 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|
| COOH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>COOH<br>Ribo-Trioxyglutarsäure,<br>Adonit<br>(inactiv) | COOH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>COOH<br>Xylo-Trioxyglutarsäure,<br>Xylit<br>(inactiv) | COOH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>COOH<br>l-Trioxyglutarsäure,<br>l-Arabit | COOH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>COOH |

Tabelle III, 1. Fortsetzung.

Hexosen, Hexonsäuren, Hexite und Zuckersäuren.

a) Mannitgruppe.

| 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$<br>l-Mannose,<br>l-Mannonsäure | COH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$<br>d-Mannose,<br>d-Mannonsäure | COH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$<br>l-Idose,<br>l-Idonsäure | COH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$<br>d-Idose,<br>d-Idonsäure | COH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$<br>l-Glucose,<br>l-Gluconsäure | COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$<br>l-Gulose,<br>l-Gulonsäure | COH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$<br>d-Glucose,<br>d-Gluconsäure | COH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$<br>d-Gulose,<br>d-Gulonsäure |

| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|---|---|---|---|---|---|
| COOH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>COOH<br>l-Manno-<br>zuckersäure,<br>l-Mannit | COOH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>COOH<br>d-Manno-<br>zuckersäure,<br>d-Mannit | COOH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>COOH<br>l-Idozucker-<br>säure | COOH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>COOH<br>d-Idozucker-<br>säure | COOH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>COOH<br>l-Zuckersäure,<br>l-Sorbit | COOH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>COOH<br>d-Zuckersäure,<br>d-Sorbit |

Tabelle III, 2. Fortsetzung.

b) Dulcitgruppe.

<table>
<tr><th>27</th><th>28</th><th>29</th><th>30</th><th>31</th><th>32</th><th>33</th><th>34</th></tr>
<tr>
<td>COH<br>HO—|—H<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>HO—|—H<br>$CH_2OH$<br>l-Galactose,<br>l-Galacton-<br>säure</td>
<td>COH<br>H—|—OH<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>H—|—OH<br>$CH_2OH$<br>d-Galactose,<br>d-Galacton-<br>säure</td>
<td>COH<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>$CH_2OH$</td>
<td>COH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>$CH_2OH$</td>
<td>COH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>HO—|—H<br>$CH_2OH$</td>
<td>COH<br>H—|—OH<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>$CH_2OH$</td>
<td>COH<br>HO—|—H<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>$CH_2OH$</td>
<td>COH<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>H—|—OH<br>$CH_2OH$<br>d-Talose,<br>d-Talonsäure</td>
</tr>
</table>

<table>
<tr><th>35</th><th>36</th><th>37</th><th>38</th></tr>
<tr>
<td>COOH<br>H—|—OH<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>H—|—OH<br>COOH<br>Schleimsäure,<br>Dulcit<br>(inactiv)</td>
<td>COOH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>COOH<br>Alloschleimsäure (?)<br>(inactiv)</td>
<td>COOH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>H—|—OH<br>HO—|—H<br>COOH<br>l-Taloschleimsäure</td>
<td>COOH<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>HO—|—H<br>H—|—OH<br>COOH<br>d-Taloschleimsäure,<br>d-Talit</td>
</tr>
</table>

Tabelle III, Schlufs.

Verschiedene Verbindungen.

| 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>CH.OH?<br>$CH_3$ | COH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>CH.OH?<br>$CH_3$ | COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>CH.OH?<br>$CH_3$ | COH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$ | COH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$ | COOH<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>COOH | COOH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>COOH | COOH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>COH |
| Rhamnose, Rhamnonsäure | α-Rhamnohexose, α-Rhamnohexonsäure | β-Rhamnohexose, β-Rhamnohexonsäure | α-Glucoheptose, α-Glucoheptonsäure | β-Glucoheptose, β-Glucoheptonsäure | α-Glucoheptanpentoldisäure (inactiv) | β-Glucoheptanpentoldisäure | Glucuronsäure |

| 47 | 48 | 49 | |
|---|---|---|---|
| $CH_2OH$<br>CO<br>H—\|—OH<br>HO—\|—H<br>HO—\|—H<br>$CH_2OH$ | $CH_2OH$<br>CO<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$ | $CH_2.NH_2$<br>CO<br>HO—\|—H<br>H—\|—OH<br>H—\|—OH<br>$CH_2OH$ | |
| l-Fructose | d-Fructose | Isogl m in | |

Ueber die *Configuration der Zucker* giebt die vorstehende Tabelle III Aufschlufs, worin der Uebersichtlichkeit wegen und zur Hervorhebung der noch bestehenden Lücken bei den Pentosen und Hexosen auch diejenigen Formeln aufgenommen wurden, für welche Repräsentanten noch nicht dargestellt sind. Die Bezeichnungsweise ist dieselbe wie früher[1]); nur wurden der Raumersparnifs halber die asymmetrischen Kohlenstoffatome weggelassen und durch einen Strich ersetzt. Auch wurde aus dem gleichen Grunde für Zucker und zugehörige einbasische Säure einerseits, für Dicarbonsäure und mehrwerthigen Alkohol andererseits nur je *eine* Formel angeschrieben. Für das Verständnifs der Formeln ist nicht zu vergessen, dafs *einmal*, etwa bei der d-Zuckersäure, willkürlich entschieden werden mufste, ob an einem asymmetrischen, rechtsdrehenden Kohlenstoffatom H links und OH rechts stehen soll, oder umgekehrt. Mit anderen Worten, es mufste bei der d-Zuckersäure zwischen den beiden Formeln 25 und 26 willkürlich gewählt werden. Nachdem diese Wahl einmal auf Formel 26 gefallen, besteht keine weitere Willkür mehr, sondern stehen alle Formeln unter einander in genetischem Zusammenhang. — *Nomenclatur.* Verfasser schlägt vor, die Configuration wieder durch die Zeichen + und — anzugeben. Dieselben sollen aber nicht, wie früher bei van 't Hoff, den Einflufs des einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomes auf die optischen Eigenschaften des Moleküls, sondern nur die Lage eines Substituenten auf der rechten oder linken Seite der Configurationsformeln ausdrücken. Die Formel wird stets so betrachtet, dafs bei den Zuckern die Aldehyd- resp. Ketongruppe und bei den einbasischen Säuren das Carboxyl oben steht; die Zählung beginnt von oben, und die Zeichen + (rechts) und — (links) bedeuten die Lage des Hydroxyls. Dann ist z. B. der Traubenzucker = Hexose + — + + oder Hexanpentolal + — + +; d-Fructose = α-Ketohexose — + + oder Hexanpentol-2 on — + +. *Einflufs der Configuration auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften.* Die Zuckergruppe bietet zahlreiche Beispiele dafür, dafs der räumliche Bau des Moleküls nicht allein das optische Drehungsvermögen, sondern auch die übrigen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt, Beständigkeit in der Wärme, verändern kann; nur die Spiegelbildformen verhalten sich bezüglich der letzteren Eigenschaften gleich. Auf die ausführliche Erörterung über die Kennzeichen der wahren *Racemie* gegenüber

[1]) JB. f. 1891, S. 2168.

optisch neutralen Gemischen kann hier nur hingewiesen werden. Die Leichtigkeit der Bildung und die Beständigkeit der *Lactone* wird von der Configuration wesentlich beeinfluſst. Ebenso ändert sich bei den Alkoholen mit der Configuration die Fähigkeit, Aldehyde in acetalartiger Bindung aufzunehmen. — *Bedeutung der stereochemischen Resultate für die Physiologie*[1]). Von den neun geprüften Aldohexosen sind nur drei mit sehr ähnlichem Aufbau, die d-Glucose, d-Mannose und d-Galactose, und von den Ketosen nur die mit jenen nahe verwandte d-Fructose der alkoholischen Gährung fähig. Glycerose und Mannononose können ebenfalls glatt in Kohlensäure und Alkohol gespalten werden und gähren gleichfalls; Pentosen, Heptosen und Octosen erfüllen diese Bedingung nicht und sind nicht gährungsfähig. Durch die Beobachtung, daſs auch die Wirkung der chemischen Enzyme von der Configuration abhängt, wurde die Erscheinung auf das rein chemische Gebiet verlegt. — Es wurde schon darauf hingewiesen, daſs bei einmal vorhandener Asymmetrie des Moleküls auch der weitere Aufbau im asymmetrischen Sinne erfolgt. Denkt man sich nun die Mannononose, welche aus der Mannose durch solche einseitige dreimalige Anlagerung von Blausäure entsteht, so gespalten, daſs die ursprüngliche Hexose zurückgebildet wird, so würde das zweite Product mit drei Kohlenstoffatomen auch ein actives System sein. *Das eine active Molekül hätte dann ein zweites geboren.* Die Bildung des Zuckers in den Pflanzen vollzieht sich im Chlorophyllkorn, das selbst aus lauter optisch activen Substanzen besteht. Verfasser stellt sich nun vor, daſs der Zuckerbildung die Entstehung einer Verbindung von Kohlensäure oder Formaldehyd mit jenen Substanzen vorausgeht, und daſs dann die Condensation zum Zucker bei der schon vorhandenen Asymmetrie ebenfalls asymmetrisch verläuft. Der fertige Zucker würde aus dem Gesammtmolekül losgelöst und später von der Pflanze zur Bereitung der übrigen organischen Bestandtheile benutzt. Auch neue Chlorophyllkörner entstehen daraus, und so pflanzt sich die optische Activität von Molekül zu Molekül fort, wie das Leben von Zelle zu Zelle geht. Ungelöst bleibt nur die Frage, warum die Natur nicht auch das chemische Spiegelbild zu der bestehenden Flora und Fauna geschaffen hat. *O. H.*

E. Fischer u. H. Thierfelder. Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen[2]). — Die älteren Versuche über die Vergährbarkeit der verschiedenen Zucker sind mit der gewöhn-

[1]) Vergl. das folg. Ref. — [2]) Ber. 27, 2031—2037.

lichen Hefe der Bierbrauer ausgeführt, welche ein Gemenge ist, das durch rationelle Züchtung in eine gröfsere Anzahl scharf definirter Arten getrennt werden kann. Das Verhalten rein gezüchteter Hefen gegen die natürlichen Zucker ist in neuerer Zeit untersucht worden, dagen nicht das Verhalten gegen die synthetisch gewonnenen Producte. Die bisher gewonnenen Resultate führen zu dem Schlusse, dafs die Gährfähigkeit in naher Beziehung zum geometrischen Bau des Moleküls steht, daher als eine stereochemische Frage bezeichnet werden darf. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die früheren Versuche mit acht rein gezüchteten Hefearten wiederholt und neue Versuche mit anderen Zuckern angestellt. Es wurden verwendet: *d-Mannose*, *d-Fructose*, *d-Galactose*, *d-Talose*, *l-Mannose*, *l-Gulose*, *Sorbose*, *l-Arabinose*, *α-Glucoheptose*, *α-Glucooctose*, *Rohrzucker*, *Maltose und Milchzucker*. Die Ergebnisse der älteren Versuche wurden bestätigt bis auf die Sorbose, welche nicht gährungsfähig ist. Von den neun bekannten Aldohexosen sind zwei, nämlich die d-Glucose und d-Mannose, sehr leicht, die d-Galactose schwerer vergährbar auf die übrigen wirkte die Hefe nicht. Ebenso scharf ist der Unterschied bei den Ketosen; d-Fructose ist gährfähig, Sorbose und l-Fructose nicht. Da die Configuration aller dieser Zucker mit Ausnahme der Sorbose bekannt ist, so läfst sich ihre Beziehung zur Gährfähigkeit mit Benutzung der chemischen Formeln darstellen. Betrachtet man die Configurationsformeln der drei gährungsfähigen Aldosen, so ergiebt sich, dafs weitere Veränderung in der Stellung der Hydroxyle an den vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen das Gährvermögen aufhebt; ein gutes Beispiel dafür bietet die d-Talose. Die Hefen sind also bezüglich der Configuration der Moleküle sehr wählerisch, die meisten haben den gleichen Geschmack, nur einige sind besonders empfindlich. Dafs Mikroorganismen von zwei optisch isomeren Verbindungen die eine Form bevorzugen, ist längst bekannt, bei den Hefen und Zuckerarten liegt aber die Sache anders, da von vielen geometrischen Formen nur einige dem Bedürfnifs der Zelle Genüge leisten. Dieselbe Beobachtung wird man voraussichtlich auch bei anderen Organismen und in anderen Gruppen organischer Verbindungen finden; vielleicht sind viele Processe, die sich im Organismus abspielen, von der Geometrie des Moleküls beeinflufst. Die Erklärung für derlei Erscheinungen wird man wohl zunächst auf stereochemischem Gebiete suchen. Die Eiweifskörper dürften, was Asymmetrie betrifft, im Wesentlichen den natürlichen Hexosen ähnlich sein; bei dieser Annahme ist es nicht schwer zu verstehen,

dafs die Hefezellen mit ihrem asymmetrisch geformten Agens nur in die Zuckerarten eingreifen und gährungserregend wirken können, deren Geometrie nicht weit von der des Traubenzuckers abweicht. Es bestehen aber für die natürlichen Hexosen feine Unterschiede im Protoplasma der einzelnen Hefen, dies deutet darauf, dafs Gewöhnung oder Zuchtwahl die Gährwirkung einer Hefenart verändern können. Ein Versuch, eine solche chemische Umzüchtung vorzunehmen, war erfolglos. *Ld.*

P. Th. Müller. Ueber die Multirotation der Zucker[1]. — Unter der Annahme, dafs es zwei Modificationen des Zuckers mit veränderlichem Drehungsvermögen giebt, wovon aber jeder ein ganz bestimmtes Drehungsvermögen zukommt, kann man aus dem jeweils beobachteten Drehungswinkel die Menge $x$ der zu einer bestimmten Zeit $t$ umgewandelten ersten Modification berechnen. Welcher Art nun auch die Umwandlung sein möge, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung eine bestimmte Formel für die Aenderung des Drehungsvermögens mit der Zeit. Es mufs nämlich der Ausdruck

$$C = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{x_0}{x}$$

eine Constante sein, wenn $t$ und $x$, bezw. $t_0$ und $x_0$ je zwei zusammengehörige Werthe der Zeit und der umgewandelten Menge der ersten Modification sind. Bezeichnen $\alpha$ und $\alpha_0$ die zu den Zeiten $t$ und $t_0$ abgelesenen Drehungswinkel, so geht obige Gleichung über in

$$C = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_n}{\alpha - \alpha_n},$$

worin $\alpha_n$ den nach sehr langer Zeit gemessenen Drehungswinkel bedeutet. Zur Prüfung dieser Formel benutzt Verfasser eine Anzahl von Tollens und seinen Mitarbeitern[2] ausgeführter Messungen, die eine sehr befriedigende Constanz des vorstehenden Ausdruckes ergeben. Man kann das Resultat so aussprechen, dafs die sogenannte Multirotation der Zuckerarten auf eine *chemische Reaction erster Ordnung* zurückzuführen ist[3]. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe[4]. — *i-Phenylxylosazon*, $C_5H_8O_3(N_2H.C_6H_5)_2$. Wie

---

[1]) Compt. rend. 118, 425—428. — [2]) JB. f. 1890, S. 403; Ann. Chem. 271, 63, 90. — [3]) Zu demselben Resultat auf Grund des nämlichen Beobachtungsmaterials gelangte schon früher R. Hammerschmidt, Chem. Centr. 62, I, 213; JB. f. 1891, S. 357; f. 1892, S. 486. Vgl. auch Urech, Ber. 16, 2270. — [4]) Ber. 27, 2486—2492.

die anderen mehrwerthigen Alkohole wird auch der Xylit[1]) von Brom und Soda zu einer Pentose oxydirt, und diese kann in Form ihres Phenylosazons isolirt werden. Dieses Product unterscheidet sich von dem Osazon der natürlichen Xylose durch höheren Schmelzpunkt, geringere Löslichkeit und optische Inactivität. Das Resultat war vorauszusehen; denn der Xylit selbst ist durch intramolekulare Compensation inactiv und wird mithin bei der Oxydation ein Gemisch der beiden optisch entgegengesetzten Pentosen liefern müssen. Verfasser hält die Verbindung daher für die racemische Form des Xylosazons. Für die Darstellung des Xylits durch Reduction der Xylose wird eine genaue Vorschrift gegeben, desgleichen für die Oxydation desselben und die Ueberführung in Osazon. Das i-Xylosazon krystallisirt aus seiner heifsen alkoholischen Lösung nach Zusatz von heifsem Wasser bei langsamer Abkühlung in feinen, gelben Nadeln, welche bei raschem Erhitzen zwischen 210 und 215° unter Zersetzung schmelzen. In heifsem Wasser und in Aether ist es fast unlöslich und von siedendem Alkohol verlangt es etwa 100 Thle. zur Lösung. Es ist in allen äufseren Eigenschaften dem d-Glucosazon zum Verwechseln ähnlich. Abgesehen von der Elementaranalyse unterscheidet es sich von diesem jedoch durch seine optische Inactivität; zur Prüfung dient eine warm bereitete Lösung des Osazons in Eisessig. — *Phenyl-Turanosazon*[2]), $C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$, löst sich schon in 5 Thln. heifsem Wasser auf und scheidet sich daraus in kugelig verbundenen, äufserst feinen, gelben Nadeln ab. Hierin gleicht es dem Isomaltosazon, wovon es sich jedoch durch seinen viel höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Turanosazon schmilzt bei raschem Erhitzen erst bei 215 bis 220° unter Zersetzung. Turanose ist von Isomaltose unzweifelhaft verschieden; da sie bei der Hydrolyse nur Traubenzucker liefert, giebt es drei verschiedene Disaccharide des letzteren, welche nach dem Verhalten gegen Phenylhydrazin eine sehr ähnliche Structur besitzen. — *Arabinose-Parabromphenylhydrazon*[3]), $C_5H_{10}O_4:N_2H.C_6H_4Br$, wird am besten aus heifsem 50proc. Alkohol umkrystallisirt; es bildet dann feine, farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln und schmilzt nicht ganz constant zwischen 150 und 155°; aus absolutem Alkohol oder Aceton umkrystallisirt, fängt es bei raschem Erhitzen auch gegen 150° an zu sintern, schmilzt aber völlig erst gegen 165°. Die geschmolzene Masse bräunt sich langsam und zersetzt sich

---

[1]) JB. f. 1891, S. 2166, 2173. — [2]) Alechin, JB. f. 1889, S. 2062. — [3]) JB. f. 1891, S. 1718.

unter Gasentwickelung. Das Hydrazon löst sich in etwa 40 Thln. heifsen Wassers; in heifsem Alkohol und Aceton ist es noch schwerer löslich. Von kalter concentrirter Salzsäure wird es leicht gelöst und nach kurzer Zeit in die Componenten gespalten. Zum Nachweis der Arabinose benutzt man als Reagens eine frisch bereitete Lösung von 1 Thl. p-Bromphenylhydrazin, 3,5 Thln. 50proc. Essigsäure und 12 Thln. Wasser. In einer einprocentigen wässerigen Lösung von Arabinose erzeugt dieses Reagens bei Zimmertemperatur schon nach einer halben Stunde eine Krystallisation des Hydrazons. Die Reaction tritt auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Xylose ein und kann zur Unterscheidung der Arabinose von Xylose und Glucose dienen. Etwa ausfallendes Acetyl-p-bromphenylhydrazin [1]) kann von dem Hydrazon leicht unterschieden und durch seine grofse Löslichkeit in heifsem Alkohol getrennt werden. — *i-Phenylarabinosazon* [2]) krystallisirt in rein gelben, feinen Nadeln und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren in Berichtigung der früheren Angabe bei 166 bis 167° (corr. 169 bis 170°) zu einer dunkelrothen, sich langsam zersetzenden Flüssigkeit. Es gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften sehr den activen Componenten; wegen seines höheren Schmelzpunktes ist es als wahre racemische Verbindung anzusehen. *O. H.*

Emil Fischer. Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen [3]). — Analog den Alkoholglucosiden [4]) hat Verfasser jetzt auch Zuckerverbindungen der Mercaptane dargestellt. Sie entstehen auf gleiche Weise, enthalten aber auf 1 Mol. Zucker 2 Mol. Thioalkohol, entsprechen mithin den Derivaten der gewöhnlichen Aldehyde, welche Baumann [5]) *Mercaptale* genannt hat. Die Reaction scheint für alle Aldosen und für alle aliphatischen Thioalkohole gültig zu sein; sie versagte aber bei dem Thiophenol und ebenso bei der Fructose und Sorbose. Für die Erkennung und Isolirung von Zuckern dürften die Amylverbindungen wegen der geringen Löslichkeit am meisten geeignet sein. Schwefelwasserstoff wirkt im Gegensatz zu den Mercaptanen auf die Aldosen bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von starker Salzsäure nicht ein. *Glucoseäthylmercaptal*, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, wird durch Behandlung von Traubenzucker mit Aethylmercaptan und rauchender Salzsäure unter Abkühlung dargestellt. Statt

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1952. — [2]) JB. f. 1893, S. 663; vergl. auch Wohl, daselbst S. 861. — [3]) Ber. 27, 673—679. — [4]) JB. f. 1893, S. 862. — [5]) JB. f. 1885, S. 1216.

Salzsäure können auch Bromwasserstoffsäure, 50proc. Schwefelsäure oder Chlorzinklösung angewendet werden. Das Glucoseäthylmercaptal ist in heifsem Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln, zuweilen auch in ganz dünnen Blättchen. In Aether und Benzol ist es sehr schwer, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; in wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{50} = -29{,}8^0$. Das Mercaptal schmeckt bitter und schmilzt bei 127 bis 128°; bei höherer Temperatur destillirt es in kleiner Menge; der gröfsere Theil aber zersetzt sich und liefert als Destillat ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, in Aether leicht lösliches, stark nach gebratenen Zwiebeln riechendes Oel. Das Mercaptal ist eine schwache Säure; in verdünnten wässerigen Alkalien löst es sich in reichlicher Menge und wird daraus durch Mineralsäuren wieder abgeschieden. Wenn man das Mercaptal in der fünffachen Menge Methyl- oder Aethylalkohol, welcher etwas mehr als die berechnete Menge Natrium enthält, in gelinder Wärme auflöst und dann die Flüssigkeit stark abkühlt, so krystallisirt die *Natriumverbindung* $C_{10}H_{21}S_2O_5Na$ in sehr feinen Nadeln aus. Das Salz ist in warmem Alkohol leicht löslich; von Wasser wird es unter Rücklassung von Mercaptal theilweise zerlegt. Das Glucosemercaptal reducirt kochende Fehling'sche Lösung gar nicht. Es wird weder von freiem noch von essigsaurem Phenylhydrazin in ätherischer oder wässeriger Lösung bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° verändert. Dagegen wirken verdünnte Mineralsäuren hydrolysirend, und dann treten die Reactionen des Traubenzuckers wieder ein. Silbernitrat und Quecksilberchlorid bewirken dieselbe Spaltung. Beim Kochen mit Sublimatlösung scheidet sich das Mercaptan in Form des Quecksilbersalzes $C_2H_5.SHgCl$ ab. Auch Brom und salpetrige Säure wirken in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstörend auf das Mercaptal ein. In beiden Fällen entsteht neben Traubenzucker ein schwefelhaltiges Oel. Von Permanganat wird das Mercaptal in kalter alkalischer Lösung rasch oxydirt; verwendet man auf 1 Mol. desselben 4 Atome Sauerstoff, so entsteht eine schwefelhaltige Säure, welche noch ein Derivat des Traubenzuckers ist und ein in Alkohol leicht lösliches Kalisalz bildet. Das Glucoseäthylmercaptal ist nicht giftig; es scheint unverändert in den Harn überzugehen. — *Galactoseäthylmercaptal*, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, wird auf die gleiche Weise wie die Glucoseverbindung erhalten; nur mufs man beim Lösen des Zuckers in der Salzsäure auf 50 bis 60° erwärmen. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und heifsem Alkohol

und scheidet sich beim Erkalten in feinen, farblosen und fast geruchlosen Nadeln von bitterem Geschmack und dem Schmelzpunkt 140 bis 142° ab. Die wässerige Lösung dreht schwach nach links. *Arabinoseäthylmercaptal* bildet feine Nadeln und schmilzt bei 124 bis 126°. *Mannoseäthylmercaptal*, feine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sintert gegen 128° und schmilzt bei 132 bis 134°. *Rhamnoseäthylmercaptal* krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 135 bis 137°. *α-Glucoheptoseäthylmercaptal* schmilzt bei 152 bis 154°. Die Mercaptale von Xylose, Milchzucker und Maltose konnten nicht krystallisirt erhalten werden. — *Glucoseamylmercaptal*, $C_6H_{12}O_5(SC_5H_{11})_2$, wird aus Traubenzucker und käuflichem Amylmercaptan nach derselben Methode erhalten; nur ist wegen der geringen Löslichkeit des Mercaptans eine gröfsere Menge Salzsäure anzuwenden. Die Verbindung schmilzt zwischen 138 und 142°, löst sich schwer in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. In verdünnten wässerigen Alkalien löst sie sich kaum mehr als in Wasser, und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie langsamer als die Aethylverbindung in ihre Componenten gespalten. Die *Amylmercaptale* der *Galactose*, *Arabinose* und *Xylose* bilden sich sehr leicht; die beiden ersteren krystallisiren leicht; das Xylosederivat wird als zähes Oel gefällt. Die *Benzylmercaptale* der *Glucose* und *Galactose* sind gut krystallisirende Stoffe von der Formel $C_6H_{12}O_5(S.CH_2.C_6H_5)_2$. *O. H.*

C. F. Cross. Furfurosen und Furfurosane [1]). — Es wird vorgeschlagen, Aldosen oder ihre unmittelbaren Abkömmlinge, welche mit Säuren Furfurol als charakteristisches Zersetzungsproduct geben, *Furfurosen* und die entsprechenden Anhydroverbindungen *Furfurosane* zu nennen. *O. H.*

R. Radenhausen. Weiteres über die Verbindungen von Zuckerarten mit primären Hydrazinen [2]). — Wird Amidoguanidinnitrat mit Arabinose in absolut alkoholischer Lösung gekocht, so entsteht ein Condensationsproduct, welches sich beim Abkühlen in kleinen, weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 125° (uncorr.) abscheidet. Die Krystalle sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich und haben nach der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{15}N_5O_7$. Hydrazinhydrat liefert bei gleicher Behandlung braune, schmierige Massen, die nicht krystallisiren. Es tritt anscheinend wegen der alkalischen Eigenschaften des Hydrazin-

[1]) Chem. News 70, 296. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 44, 768—770.

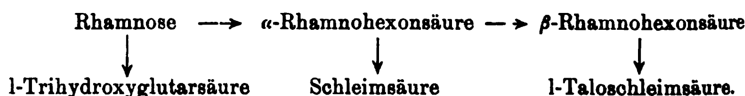
hydrats tiefgreifende Zersetzung der Arabinose ein. Anders verhalten sich dagegen die acidylirten Hydrazine, wie z. B. das Nitrobenzoylhydrazin, welches neutralen Charakter besitzt. Aus diesem und Arabinose wurde ein Condensationsproduct erhalten, welches in weifsen Täfelchen vom Schmelzp. 178° (uncorr.) krystallisirt und die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}O_7N_3$ besitzt. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich rückwärts; das freiwerdende Nitrobenzoylhydrazin kann durch Benzaldehyd, mit dem es sich zu einem festen Körper verbindet, ausgefällt werden, während die Arabinose in Lösung bleibt. Verfasser glaubt, dafs es so gelingen wird, die Zuckerarten von einander zu trennen. *Smdt.*

C. Councler. Xylose und Phloroglucin [1]. — In weiterer Verfolgung seiner Bestimmungsmethode der Pentosen in Form einer Furfurol-Phloroglucinverbindung stellte Verfasser ein Condensationsproduct von Xylose und Phloroglucin unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure dar. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_6H_6O_3 + C_5H_{10}O_5 = C_{11}H_{12}O_6 + 2\,H_2O$. Das *Xylose-Phloroglucid*, $C_{11}H_{12}O_6$, ist eine hell bleiglättefarbige, amorphe Masse, welche unterhalb 180° sich zersetzt, ohne zu schmelzen, und sich äufserst schwer in Wasser, Alkohol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln auflöst. Die wässerige oder alkoholische Lösung dieser zu den Phenolfarbstoffen gehörigen Verbindung wird von Ammoniak oder Kalilauge röthlich gefärbt; Salzsäure stellt wieder blafs strohgelbe Färbung her. Beim Aufbewahren, namentlich am Licht, geht die Verbindung allmählich in ein kohlenstoffreicheres Product über. Wenn eine kleine Menge der Verbindung $C_{11}H_{12}O_6$ mit Wasser im Proberöhrchen gekocht, dann die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen reiner concentrirter Salzsäure vermischt wird, so entsteht beim Erwärmen eine kirschrothe Färbung, also die Pentosenreaction von Tollens [2]. Eine vorherige Spaltung der Verbindung in Xylose und Phloroglucin findet dabei wahrscheinlich nicht statt. Wird die gelbe Verbindung $C_{11}H_{12}O_6$ etwa sieben bis acht Stunden lang mit Salzsäure gekocht, so geht sie in ein *Condensationsproduct* $C_{22}H_{18}O_9$ über, das in feuchtem Zustande rein schwarz, trocken dunkelbraun ist. Es entsteht nach der Gleichung $2\,C_{11}H_{12}O_6 = C_{22}H_{18}O_9 + 3\,H_2O$ und ist wahrscheinlich mit dem Condensationsproduct von Furfurol und Phloroglucin identisch, woraus es nach der Gleichung $2\,C_6H_6O_3 + 2\,C_5H_4O_2 = C_{22}H_{18}O_9 + H_2O$ sich bilden kann. *O. H.*

Emil Fischer und Robert S. Morrell. Ueber die Con-

[1] Chemikerzeit. 18, 1617—1618. — [2] JB. f. 1890, S. 2137.

figuration der Rhamnose und Galactose[1]). — Während die Configuration der Hexosen, welche sich um den Mannit gruppiren, seit einigen Jahren festgestellt ist[2]), fehlte es bisher an sicheren Anhaltspunkten für räumliche Formeln der Dulcitreihe. Die Verfasser fanden solche in den Beziehungen der Rhamnose zur Schleimsäure und Taloschleimsäure. Nach Will und Peters[3]) entsteht bei der Oxydation der Rhamnose, $CH_3(.CHOH)_4.COH$, mit Salpetersäure unter Abspaltung eines Kohlenstoffatomes die nämliche Trihydroxyglutarsäure, welche Kiliani[4]) aus der Arabinose erhielt. Verfasser haben daher die aus der Rhamnose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff dargestellte *Rhamnohexonsäure*[5]), $CH_3(.CHOH)_5.CO_2H$, der gleichen Behandlung unterzogen und dabei *Schleimsäure* erhalten. Diese Umwandlung ist der erste bis jetzt beobachtete Uebergang von einer Verbindung der Mannitgruppe zu einem Glied der Dulcitreihe und wurde der Schlüssel zur Aufklärung der letzteren. Auf folgende Art wurde bewiesen, dafs bei der Oxydation der Rhamnose und ihrer Carbonsäure das Methyl abgespalten wird. Die Rhamnohexonsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Pyridin theilweise in eine stereoisomere Verbindung. Alle früheren Erfahrungen führen zu dem Schlufs, dafs die beiden Säuren sich durch die verschiedene Anordnung der Atome an dem mit Carboxyl zunächst verbundenen Kohlenstoffatom unterscheiden. Die neue *β-Rhamnohexonsäure* liefert nun bei der Oxydation mit Salpetersäure das optische Isomere der Taloschleimsäure[6]), also die *l-Taloschleimsäure*, da die schon bekannte, aus d-Galactose erhaltene, die d-Verbindung ist. Das führt zu folgendem Umwandlungsschema:




Nimmt man noch hinzu, dafs für die Schleimsäure als inactives System[7]) nur die Wahl zwischen zwei Configurationsformeln möglich ist, so lassen sich aus der bekannten Configuration der l-Trihydroxyglutarsäure in unzweideutiger Weise folgende Formeln ableiten:

---

[1]) Ber. 27, 382—394; auch Berl. Akad. Ber. 1894, I, S. 75—86. — [2]) JB. f. 1891, S. 2167. — [3]) JB. f. 1889, S. 2050. — [4]) JB. f. 1888, S. 2310. — [5]) JB. f. 1888, S. 1425, 1427. — [6]) JB. f. 1891, S. 1735. — [7]) Ber. 25, 1247; JB. f. 1892, S. 1822.

| | | | |
|---|---|---|---|
| l-Trihydroxyglutarsäure | OH H H | COOH . C . C . C . COOH | H OH OH |
| Rhamnose | OH H H | $CH_3$ . CHOH . C . C . C . COH | ? H OH OH |
| α-Rhamnohexonsäure | OH H H OH | $CH_3$ . CHOH . C . C . C . C . COOH | ? H OH OH H |
| β-Rhamnohexonsäure | OH H H H | $CH_3$ . CHOH . C . C . C . C . COOH | ? H OH OH OH |
| Schleimsäure | OH H H OH | COOH . C . C . C . C . COOH | H OH OH H |
| Dulcit | OH H H OH | $CH_2OH$ . C . C . C . C . $CH_2OH$ | H OH OH H |
| l-Taloschleimsäure | OH H H H | COOH . C . C . C . C . COOH | H OH OH OH |
| d-Taloschleimsäure | H OH OH OH | COOH . C . C . C . C . COOH | OH H H H |
| d-Talose | H OH OH OH | $CH_2OH$ . C . C . C . C . COH | OH H H H |
| d-Galactose | H OH OH H | $CH_2OH$ . C . C . C . C . COH. | OH H H OH |

In der Rhamnose und ihren Carbonsäuren ist die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl an dem mit ? markirten Kohlenstoff vorläufig noch nicht festzustellen. Daher sind für die Rhamnose die beiden Formeln



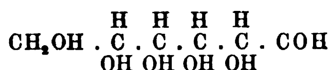

gleichberechtigt und bleibt es auch zweifelhaft, ob dieselbe ein Derivat der l-Mannose oder l-Gulose ist. — Für die Unterscheidung und Trennung der *α-Rhamnohexonsäure* von der β-Verbindung wurden noch folgende Derivate der α-Säure untersucht. Das *Phenylhydrazid* [1]) löst sich in 72 Thln. Wasser von 17°. Das *Cadmiumsalz*, $Cd(C_7H_{13}O_7)_2$, krystallisirt beim Erkalten seiner heifs gesättigten wässerigen Lösung in farblosen, glänzenden Blättchen; es löst sich in 271 Thln. Wasser von 14° und in ungefähr 20 Thln. kochendem Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Das *basische*

[1]) JB. f. 1889, S. 1294.

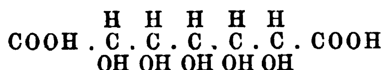
*Bleisalz* ist ein weißer Niederschlag. Das *Brucinsalz* ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus letzterer Lösung in der Kälte langsam in warzenförmigen, bei 120 bis 123° schmelzenden Krystallaggregaten ab. Die partielle Ueberführung des α-Rhamnohexonsäurelactons in β-Rhamnohexonsäure geschieht durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150° und darauf folgendes Kochen mit Baryumhydroxyd. Die Trennung der α- und β-Säure erfolgt zuerst in Form der Baryum-, dann der Cadmium- und wohl auch noch der Brucinsalze. Das *β-Rhamnohexonsäurelacton*, $C_7H_{12}O_6$, scheidet sich aus seiner Lösung in Aceton als harte Krystallkruste ab, welche aus kleinen, farblosen, glänzenden Platten besteht. Es schmilzt nicht ganz constant ohne Zersetzung bei 134 bis 138°. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich und dreht stark nach rechts; $[\alpha]_D^{20} = + 43,34°$. Das Baryum-, Calcium- und Cadmiumsalz der β-Rhamnohexonsäure sind in Wasser sehr leicht löslich und amorph; auch durch drittelessigsaures Blei wird die β-Säure nicht gefällt. Das *Brucinsalz* scheidet sich aus alkoholischer Lösung in kugeligen Krystallaggregaten aus; es schmilzt zwischen 114 und 118°, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Aceton und sehr schwer in Aether. *β-Rhamnohexonsäure-Phenylhydrazid*, $C_7H_{13}O_6, N_2H_2C_6H_5$, wird durch Erwärmen der rohen syrupförmigen Säure mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhalten und krystallisirt aus heißem Aceton in feinen, glänzenden Blättchen, welche bei 160° zu sintern anfangen und gegen 170° unter schwacher Gasentwickelung schmelzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich und unterscheidet sich dadurch, wie durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt von der α-Verbindung. Das gelegentlich dargestellte *Rhamnonsäure-Phenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_5, N_2H_2C_6H_5$, löst sich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei raschem Erhitzen gegen 186 bis 190° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen von β-Rhamnohexonsäure mit Pyridin und Wasser wird sie theilweise wieder in die α-Säure zurückverwandelt. Dadurch wird die Stereoisomerie der beiden Säuren bewiesen, sowie weiter auch durch die Thatsache, daß das β-Rhamnohexonsäurelacton bei der Reduction mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure einen Zucker (β-Rhamnohexose) liefert, der mit Phenylhydrazin das nämliche Phenylosazon giebt, wie die α-Rhamnohexose[1]). Dieses Resultat bestätigt die Voraussetzung, daß α- und β-Rhamnohexonsäure sich nur durch

[1]) JB. f. 1890, S. 2129.

die verschiedene Anordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem mit Carboxyl verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden. Bei der Oxydation der $\beta$-Rhamnohexonsäure mit Salpetersäure entsteht *l-Taloschleimsäure* [1]), welche in Form ihres *Calciumsalzes* $CaC_6H_8O_8$, jedoch nur schwierig, isolirt werden kann. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der freien l-Taloschleimsäure bleibt eine syrupförmige, in Aceton leicht lösliche Lactonsäure zurück, welche allmählich in krystallinische l-Taloschleimsäure übergeht. Letztere ist in heifsem Aceton schwer löslich und scheidet sich daraus in kleinen, farblosen Krystallen ab, welche in Bezug auf Form, Schmelzpunkt und Löslichkeit mit der d-Säure [1]) genau übereinstimmen, jedoch ein entgegengesetztes optisches Verhalten zeigen. Der Versuch konnte nur mit wenig Material ausgeführt werden und ergab $[\alpha]_D^{20} = -33{,}9^0$. Eine frisch dargestellte Lösung des Calciumsalzes in Salzsäure dreht anfangs stark nach links, verliert aber beim Stehen und rascher beim Kochen in Folge von Lactonbildung das Drehungsvermögen zum gröfsten Theil. Das *Phenylhydrazid* der *l-Taloschleimsäure* ist dem Derivat der d-Säure zum Verwechseln ähnlich. Endlich wurde die l-Taloschleimsäure ebenso wie früher die d-Verbindung durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser in Schleimsäure übergeführt. — Die oben angenommene Configuration der *d-Galactose* erhält durch folgende Beobachtungen eine weitere Stütze. Bei der Anlagerung von Cyanwasserstoff an den Zucker entsteht neben der von Kiliani [2]) beschriebenen Carbonsäure eine stereoisomere Verbindung, und daraus wird durch Oxydation eine neue *Pentahydroxypimelinsäure* gewonnen. Diese ist nun ebenso wie das von Kiliani [3]) erhaltene Isomere optisch activ. Das wäre nicht möglich, wenn die d-Galactose die Formel



oder deren Spiegelbild hätte; denn dann müfste eine der beiden Pentahydroxypimelinsäuren mit der Formel:



optisch inactiv sein. *O. H.*

[1]) Vergl. JB. f. 1891, S. 1736. — [2]) JB. f. 1888, S. 1889. — [3]) JB. f. 1890, S. 1489.

O. Sule. Eine Erörterung[1]). — Die Lösungen von Rhamnose in Alkohol und in Wasser verhalten sich verschieden zum polarisirten Licht. Letztere zeigen eine Rechts-, erstere eine Linksdrehung. Eine Ausnahme macht die isopropylalkoholische Lösung, welche sich polariskopisch der wässerigen Lösung analog verhält. Die Ursache hierfür wird auf die wahrscheinliche Bildung von *Rhamnosealkylaten* zurückgeführt[2]). *Kb.*

E. Schunck u. L. Marchlewski. Studien über einige natürliche Zuckerarten[3]). — Verfasser untersuchten mit den jetzigen Hülfsmitteln die Zuckerarten einiger Glucoside. Für die Identität des *Datiscinzuckers*[4]) mit Rhamnose werden die Belege ausführlicher mitgetheilt. — *Lupininzucker*[5]), *Aesculinzucker*[6]), *Rubiadinglucosidzucker*[7]), *Arbutinzucker*[8]) sind sämmtlich *d-Glucose*[9]). *Phloridzinzucker*[10]) ist schon in frisch bereitetem und sterilisirtem Zustande *d-Glucose*, die von Hesse gemachte Annahme einer nachträglichen Umwandlung der „*Phlorose*“ in d-Glucose sonach unzulässig. *Safranzucker*[11]) und *Picrocrocinzucker*[12]) bestehen ausschliefslich aus d-Glucose. Die Kayser'schen[12]) Formeln für Crocin und Crocetin sind revisionsbedürftig. *O. H.*

J. C. van Lookeren-Campagne. Ueber die Zuckerart des Indicans[13]). — Verfasser hat schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dafs das *Indiglucin* von Schunck[14]) *d-Glucose* sei und liefert jetzt den Beweis dafür durch Darstellung des Osazons, Oxydation zu Zuckersäure und Polarisation. Wegen der grofsen Zersetzlichkeit der Indicanlösungen mufste der frisch ausgeprefste Saft von Indigoferablättern zur Untersuchung verwendet werden. Darin ist auch etwas Lävulose enthalten, die aber nicht aus dem Indican entsteht, da sie schon vor dessen Zersetzung vorhanden ist. *O. H.*

Emil Fischer u. Ferd. Tiemann. Ueber das Glucosamin[15]). — Durch Behandlung von Glucosamin mit salpetriger Säure er-

---

[1]) Ber. 27, 594—595. — [2]) Ber. 26, 1408; Zeitschr. physik. Chem. 12, 687; JB. f. 1893, S. 171. — [3]) Ann. Chem. 278, 349—359. — [4]) JB. f. 1893, S. 1573. — [5]) JB. f. 1878, S. 931. — [6]) JB. f. 1853, S. 553; f. 1854, S. 633; f. 1856, S. 678. — [7]) JB. f. 1893, S. 1577. — [8]) JB. f. 1852, S. 683; f. 1858, S. 526. — [9]) Verfasser weisen übrigens in einer Anmerkung auf die Möglichkeit hin, dafs das geometrische Isomere des Traubenzuckers, welches die Tollens'sche oder Skraup'sche Formel voraussehen lassen, ebenfalls rechtsdrehend sei und ein Osazon von gleichem Schmelzpunkt liefere, zur Zeit also von d-Glucose nicht unterschieden werden könnte. — [10]) JB. f. 1893, S. 855. — [11]) JB. f. 1858, S. 476; f. 1888, S. 1364. — [12]) JB. f. 1884, S. 1456. — [13]) Landw. Vers.-Stat. 45, 195—200. — [14]) JB. f. 1858, S. 470. — [15]) Ber. 27, 138—147.

hielt Ledderhose[1]) einen bis jetzt nicht isolirten Zucker, den die Verfasser *Chitose* (von Chitin) nennen. Die zwischen der Chitose und der zweibasischen Isozuckersäure von Tiemann[2]) stehende einbasische Säure erhält dann den Namen *Chitonsäure*. Aufserdem haben die Verfasser durch gemäfsigte Oxydation des Glucosamins selbst eine Amidosäure, die *Chitaminsäure*, $C_6H_{13}NO_6$, erhalten, welche jedoch mit salpetriger Säure nicht Chitonsäure, sondern eine dritte Säure, die *Chitarsäure*, $C_6H_{10}O_6$, liefert. Bei einem dieser Uebergänge findet höchst wahrscheinlich eine stereochemische Umlagerung statt, welche offenbar durch die Amidogruppe erleichtert wird; denn auch die Umwandlung des Glucosamins in Phenylglucosazon[3]) ist nur durch eine solche Umlagerung zu erklären. Der letzte Vorgang, welcher ganz in der gleichen Weise beim Isoglucosamin, $H_2N.CH_2.CO(.CHOH)_3.CH_2OH$, stattfindet[4]), war für die Ermittelung der Stellung der Amidogruppe bisher der einzige Anhaltspunkt; es schien danach, dafs das Glucosamin und die zugehörige Chitaminsäure die Constitution $COH.CHNH_2(.CHOH)_3.CH_2OH$ und $CO_2H.CHNH_2(.CHOH)_3.CH_2OH$ hätten. Aber auch dieser Schlufs wird wieder unsicher, da es nicht gelungen ist, die Säure durch Reduction in Leucin überzuführen. Die Aufklärung der Constitution und Configuration des Glucosamins ist also nicht erreicht worden. — Zur Darstellung von *Chitonsäure* wird salzsaures Glucosamin mit Silbernitrit umgesetzt und die abgekühlte Chitoselösung mit Brom oxydirt, wofür die Verfasser eine genaue Vorschrift angeben. Die Säure wurde in das *Calciumsalz*, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$, übergeführt. Dieses krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es leicht löslich ist, in kleinen, vierseitigen Plättchen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind. 1 Thl. Salz löst sich in 12 Thln. Wasser von 20°; die Lösung dreht rechts; $[\alpha]_D^{19} = + 32,8^0$. Wenn das Kalksalz mit Oxalsäure zerlegt wird, so bleibt beim Eindampfen des Filtrates ein in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Syrup, ein Gemisch von etwa 2 Thln. Chitonsäure und 1 Thl. Lacton. Durch Natriumamalgam konnte er nicht zu einem Zucker reducirt werden. In einer mit verdünnter kalter Salzsäure versetzten Lösung des Calciumsalzes wurde das Drehungsvermögen der freien Chitonsäure zu $[\alpha]_D^{20} = + 44,5^0$ bestimmt. Das *Strontiumsalz* ist krystallinisch, aber viel leichter löslich, als das Calcium-

[1]) JB. f. 1876, S. 684; f. 1878, S. 929; Zeitschr. physiol. Chem. 4, 154; vergl. auch JB. f. 1884, S. 606. — [2]) JB. f. 1884, S. 608; f. 1886, S. 1380. — [3]) JB. f. 1886, S. 706. — [4]) JB. f. 1887, S. 2242.

salz; andere Salze konnten nur amorph erhalten werden; das Phenylhydrazid ist sehr leicht löslich. Von ihren Isomeren unterscheidet sich die Chitonsäure auch dadurch, dafs sie von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird sie in *Isozuckersäure*[1]) übergeführt; daneben entsteht Oxalsäure. — Wenn das Glucosaminhydrobromid bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit Bromwasser oxydirt wird, so entsteht *Chitaminsäure*, $C_6H_{13}NO_6$. Sie krystallisirt nach zweckmäfsiger Reinigung in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche über 250° verkohlen, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser löst sie sich verhältnifsmäfsig schwer, in heifsem sehr leicht, wenig in Alkohol und gar nicht in Aether. Die freie Säure ist optisch fast inactiv; für eine 6,6 proc. Lösung wurde $[\alpha]_D = +1,5^0$ gefunden. Viel stärker wird das Drehungsvermögen in salzsaurer Lösung; eine 8,83 proc. Lösung von Chitaminsäure in überschüssiger 2,5 proc. Salzsäure drehte im 20 mm-Rohr — 3,17°. Das *Kupfersalz*, $Cu(C_6H_{12}NO_6)_2$, scheidet sich aus heifser Lösung in blauen Krystallen aus. Das *Silbersalz* bildet weifse Nadeln, deren wässerige Lösung sich beim Erwärmen unter Silberausscheidung rasch schwärzt. Das *Zinksalz* fällt aus heifser concentrirter Lösung beim Erkalten als eisartige Krystallmasse. *Hydrochlorid* und *Hydrobromid*, $C_6H_{13}NO_6$, HBr, krystallisiren ebenfalls. Zur Darstellung derselben übergiefst man Chitaminsäure mit wenig Alkohol, fügt concentrirte Halogenwasserstoffsäure hinzu und fällt mit Aether. — Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 100° wird die Chitaminsäure anscheinend zu einer *Amidohydroxycapronsäure*, $C_6H_{13}NO_3$, reducirt. Diese löst sich selbst in kaltem Wasser leicht und krystallisirt daraus in kleinen, flachen Prismen oder Tafeln. Aus heifsem Methylalkohol, worin sie recht schwer löslich ist, krystallisirt sie in feinen Nadeln. Gegen 180° färbt sie sich gelb und schmilzt zwischen 220 und 230° unter lebhafter Gasentwickelung. — Wenn Chitaminsäure in kalter salzsaurer Lösung mit Silbernitrit versetzt wird, so tritt bald eine Entwickelung von Stickstoff ein. Nach Beendigung derselben wird die Flüssigkeit eingedunstet und liefert dann beim Behandeln mit Calciumcarbonat eine Krystallisation von *chitarsaurem Calcium*, $Ca(C_6H_9O_6)_2 + 4H_2O$. Die glänzenden, farblosen Krystalle des Calciumsalzes werden durch Verwittern an der Luft trübe und durch Erhitzen auf 140° wasserfrei. Das Salz löst sich nicht in Alkohol, leicht in Wasser, besonders in

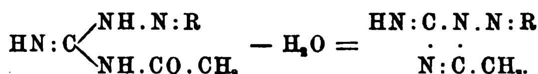
[1]) Vergl. diesen JB., S. 1027 ff.

heifsem. Die mit Oxalsäure frei gemachte Säure krystallisirte nur theilweise; eine 9 proc. wässerige Lösung derselben drehte im 100 mm-Rohr 4,23° nach rechts. Die Säure bildet kein schwer lösliches Phenylhydrazid und wird von Salpetersäure schwerer als die anderen einbasischen Säuren der Zuckergruppe oxydirt. Ob dabei Isozuckersäure oder eine isomere Verbindung entsteht, ist noch nicht ermittelt. *O. H.*

Heinrich Wolff. Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten[1]. — Verfasser hat die Verbindungen von Glucose mit Amidoguanidinsalzen näher untersucht[2]. Am leichtesten gelingt die Bereitung des *Glucoseamidoguanidinchlorides*, $C_5H_{11}O_5 . CH:N.NH.C(NH).NH_2, HCl + H_2O$. d-Glucose wird auf dem Wasserbade mit 5 Thln. 96 proc. Alkohol und so viel Wasser erwärmt, dafs etwa die Hälfte des Zuckers in Lösung geht, dann unter Umrühren die berechnete Menge pulverisirtes Amidoguanidinhydrochlorid zugefügt. Bald löst sich Alles auf, wonach man abkühlen läfst. Der nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallkuchen wird pulverisirt, mit 96 proc. Alkohol gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt rhombisch; im Vacuum bei 111° getrocknet, schmilzt sie bei 165° und ist ziemlich hygroskopisch. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung zersetzt, wobei anscheinend zunächst wieder d-Glucose und chlorwasserstoffsaures Amidoguanidin zurückgebildet werden. Auf gleiche Weise wie das Chlorid entsteht das in dünnen, linksdrehenden Täfelchen krystallisirende *neutrale Sulfat* und das in Nadeln krystallisirende *Acetat*, während das saure Sulfat einen Syrup bildet. Das *Nitrat* wird nicht bei Wasserbadtemperatur, sondern, wie schon früher erwähnt, durch Zusammenschmelzen seiner Componenten bei 140° erhalten. Gegen Lackmus reagiren diese Salze neutral. Durch Behandlung des Nitrates mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wurde ein *Essigsäureester*, $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$, erhalten. Diese Verbindung ist leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem Wasser und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich wasserfrei in kochendem Benzol, ist ferner leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Ligroin und von neutraler Reaction. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Seiner Zusammensetzung nach enthält der Ester fünf Acetylradicale an Stelle der Hydroxyl-

[1]) Ber. 27, 971—974. — [2]) JB. f. 1893, S. 850.

wasserstoffatome des Zuckers; ein sechstes Acetyl ist unter Abspaltung eines Wassermoleküls in den Guanidinrest eingetreten, etwa so:



$$HN:C\begin{matrix} \diagup NH.N:R \\ \diagdown NH.CO.CH_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} HN:C.N.N:R \\ \vdots \\ N:C.CH_3. \end{matrix}$$

Durch Säuren oder Alkalien, am besten durch kurzes Kochen mit Barytwasser, werden fünf Acetylradicale abgespalten und die *Verbindung* $C_9H_{16}N_4O_5$ erzeugt. Diese krystallisirt mit 2 Mol. Wasser im rhombischen System, schmeckt süfs, reagirt neutral oder schwach basisch, löst sich sehr leicht in heifsem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Durch kochende Kalilauge wird sie nicht zersetzt und reducirt auch nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung nicht. *O. H.*

M. Tanret. Ein neues Glucosan, das Lävoglucosan [1]). — Während das Piceïn [2]) durch Säuren oder Emulsin in Piceol und Glucose gespalten wird, erhält man mit Barytwasser ein Anhydrid der Glucose, das *Lävoglucosan*, $C_6H_{10}O_5$. Andere Glucoside, wie Salicin, Coniferin, geben bei der gleichen Behandlung übrigens ebenfalls Lävoglucosan. Von dem durch Entwässerung der Glucose bei 170° entstehenden rechtsdrehenden Glucosan unterscheidet es sich hauptsächlich durch die Drehungsrichtung. Das Lävoglucosan krystallisirt rhombisch (Axenverhältnifs nach Wyroubow's Messung 1,0164 : 1 : 0,5674); es hat das spec. Gewicht 1,59 und schmeckt schwach süfs. Es schmilzt bei 178° und läfst sich im leeren Raume unzersetzt sublimiren. Das Lävoglucosan löst sich in weniger als dem gleichen Gewicht kalten Wassers, bei 22° in 19,6 Thln. Alkohol und in 24 Thln. Essigäther. In 10proc. wässeriger Lösung dreht es $[\alpha]_D = -66,5°$, in 50proc. $[\alpha]_D = -71,5°$, in Alkohol — 70,5° und in Essigäther — 77,5°. Es zeigt keine Multirotation, und das Drehungsvermögen in wässeriger Lösung ändert sich nicht merklich mit der Temperatur. Das Lävoglucosan wird durch basisch essigsaures Blei oder durch Bleiacetat und Ammoniak nicht gefällt. Es wird durch Emulsin nicht verändert, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und gährt nicht mit Bierhefe. Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in d-Glucose übergeführt. Der *Benzoësäureester* des Lävoglucosans, $C_6H_7O_2(C_7H_5O_2)_3$, schmilzt bei 194° und löst sich wenig in Wasser, Alkohol, Aether; der *Essigsäureester*, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$,

---

1) Compt. rend. 119, 158—161; Bull. soc. chim. [3] 11, 949—955; J. Pharm. Chim. [5] 30, 108—111. — 2) Dieser JB., unter Glucoside.

krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°, löst sich viel leichter und hat in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -45{,}5°$. *O. H.*

Allein und F. Gaud. Ueber gewisse Zersetzungsproducte der Glucose[1]). — Bei der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung wird bekanntlich ein Theil des Zuckers durch das Alkali zersetzt, ohne auf das Kupferoxyd einzuwirken. Um den Betrag dieser Zersetzung kennen zu lernen, untersuchten die Verfasser die Filtrate von einer grofsen Anzahl Zuckerbestimmungen. Nach Beseitigung schwarzer oder brauner Flocken von „*Melassensäure*, $C_{12}H_{10}O_5$“ wurden gefunden: 1. *Tartronsäure*[2]), $C_3H_4O_5$, welche bei 158 bis 160° unter Kohlendioxydentwickelung schmolz. Das *saure Ammoniumsalz*, $NH_4 . C_3H_3O_5 + H_2O$, krystallisirt in Prismen; bei 150° zersetzt es sich in Kohlendioxyd, Wasser und Glycolamid, $C_2H_3O_2 . NH_2$. 2. *Glucinsäure*, wofür die Formel $C_{12}H_{18}O_9$ angegeben wird; sie bildet ein in langen Nadeln krystallisirendes *Calciumsalz*[3]), $CaC_{12}H_{16}O_9 + H_2O$, und ein gelatinöses *basisches Salz*, $Ca_3(C_{12}H_{15}O_9)_2 + H_2O$. 3. *Brenzcatechin.* 4. *Dioxyphenylpropionsäure*[4]), $C_6H_3(OH)_2 . CH(CH_3) . CO_2H$. 5. *Milchsäure*, und zwar nach der Zusammensetzung der Zinksalze sowohl gewöhnliche inactive, als auch Fleischmilchsäure. 6. Endlich ein *Ulminproduct.* Bezüglich der Erklärung, welche die Verfasser für die Entstehung der verschiedenen Zersetzungsproducte geben, sei auf das Original verwiesen. *O. H.*

Fernand Gaud. Ueber einen besonderen Fall der Zersetzung von Glucose durch Alkalien[5]). — Bei der Einwirkung alkalischer Kupferoxydlösung auf Glucose wird ein Theil derselben zu *Tartronsäure* neben wenig *Ameisensäure* und *Oxalsäure* oxydirt. Ein anderer Theil wird durch das freie Alkali in wenig bekannte Producte zersetzt. Verfasser fand in dem Zusatz gewisser Metalloxyde, welche mit den zu erwartenden Säuren unlösliche Salze geben, ein Mittel, die Reaction in den Zwischenstadien aufzuhalten und die entstandenen Säuren zu isoliren. Daraufhin gelangte er zu folgender Erklärung des Vorganges. Die vom Alkali angegriffenen Glucosemoleküle gehen zunächst durch einfache Entwässerung in *Glucinsäure*, $C_{12}H_{18}O_9$, über. Diese aber wird vollständig in *Brenzcatechin* und *Gluconsäure* zersetzt: $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_6O_2 + C_6H_{12}O_7$. Auch die Gluconsäure zerlegt sich weiter

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 300—305. — [2]) Claus, JB. f. 1868, S. 759. — [3]) Im Original steht jedenfalls irrig $(C_{12}H_{18}O_9)Ca + H_2O$. — [4]) Vergl. nachstehendes Referat. — [5]) Compt. rend. 119, 604—606.

in *Milchsäure* und *Glycerinsäure*: $C_6H_{12}O_7 = C_3H_6O_3 + C_3H_6O_4$. Die Glycerinsäure endlich wird durch das Alkali in *Milchsäure* und *Oxalsäure* übergeführt. Zwischen der Milchsäure und dem Brenzcatechin vollzieht sich eine doppelte Aetherification, als deren Producte man zwei mit der Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, isomere Aether findet. Der eine ist eine *Hydroxyphenylmilchsäure*, (2)$HO.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO_2H$(1), der andere ein *Milchsäure-Hydroxyphenylester*, (1)$CH_3.CHOH.CO_2.C_6H_4.OH$(2). Von all diesen Producten bleiben blofs Brenzcatechin, Milchsäure und ihre Aether, sowie Oxalsäure übrig, während die anderen nur durch gewisse Metalloxyde vor vollständiger Zersetzung geschützt werden können. Um das Kupferoxydul in Lösung zu erhalten, wird etwas Ammoniak hinzugesetzt. Bleihydroxyd fällt Glucinsäure und Gluconsäure, Cadmiumhydroxyd, das von alkalischer Zuckerlösung aufgelöst wird, liefert gluconsaures Cadmium. Zinnchlorür scheidet die Milchsäure aus, und Wismuthhydroxyd macht die Glycerinsäure beständig, womit es ein neutrales Salz giebt; in diesem Falle bildet sich keine Oxalsäure. *O. H.*

B. W. Bauer. Ueber Lävulose aus getrockneten Apfelsinenschalen [1]). — Aus dem genannten Material zog Verfasser einen stark süfs schmeckenden, schwer krystallisirenden, Kupferlösung reducirenden Zucker vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -85,24^0$ aus, der anscheinend Lävulose war. *O. H.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur fabrikmäfsigen Darstellung von reiner Lävulose. D. R.-P. Nr. 76627 [2]). — Der nach dem Verfahren von Dubrunfaut erhaltene Lävulosekalk wird mit Kohlensäure unter Druck und unter Abkühlung mit Eiswasser zerlegt. Der erhaltenen, sehr concentrirten *Lävulose*lösung wird vor dem Eindampfen so viel von einer organischen Säure (Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Malonsäure) oder aber Phosphorsäure oder Borsäure zugesetzt, dafs die eingedampfte Lösung noch sauer ist, wodurch eine Gelbfärbung vermieden wird. *Sd.*

---

## Polysaccharide.

Ed. Donath. Ueber invertirende Wirkungen des Glycerins [3]). — Durch Erhitzen mit wasserhaltigem Glycerin — zu den Ver-

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 45, 293—294. — [2]) Patentbl. 15, 844. — [3]) J. pr. Chem. [2] 49, 546—548.

suchen wurde solches bis zu 20 Proc. Wassergehalt verwendet — in einer Druckflasche auf 120 bis 160° werden *Rohrzucker*, *Milchzucker* und *Maltose* partiell invertirt und zwar Rohrzucker am stärksten, Maltose am schwächsten [1]). Der Grad der Inversion, welcher durch Polarisation und Reductionsvermögen ermittelt wurde, scheint im übrigen mit dem Wassergehalt, der Temperatur und Erhitzungsdauer (eine halbe bis mehrere Stunden) zu wachsen. *Raffinose* wird ebenfalls invertirt; dagegen erfolgt keine Umwandlung des Dextrins in Dextrose. Verfasser vermuthet, dafs das Glycerin in wässeriger Lösung in hydratisirtem Zustande sich befinde, dafs bei höherer Temperatur die Hydrate Wasser abspalten und das abgespaltene, gleichsam im molekularen Entstehungszustande befindliche Wasser die Hydrolyse der Zuckerarten bewirke. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und F. A. van Leent. Ueber die Maltose und ihr Anhydrid [2]). — Maltose enthält wie der isomere Milchzucker 1 Mol. Krystallwasser. Während aber der Milchzucker bei raschem Eindampfen seiner wässerigen Lösung ein sehr lösliches krystallinisches Anhydrid mit Hemirotation, dagegen beim Entwässern durch Erhitzen auf 130° das gewöhnliche Anhydrid mit der gleichen Birotation wie krystallisirter Milchzucker selbst liefert, giebt die Maltose unter verschiedenen Umständen nur *ein* Anhydrid. Dieses wird erhalten, wenn man Maltose längere Zeit im leeren Raume auf 105° erwärmt, oder wenn man die wässerige Lösung derselben zur Trockne eindampft und noch eine bis zwei Stunden im Chlorcalciumbade auf 130 bis 135° erhitzt, oder endlich wenn man die krystallisirte Maltose mit absolutem Alkohol kocht. Die wasserfreie Maltose ist amorph, glasig, äufserst hygroskopisch und dreht unmittelbar nach der Auflösung die Polarisationsebene um einige Grade mehr nach rechts als vor der Entwässerung, nimmt jedoch bald das Drehungsvermögen der krystallisirten Maltose an. An der Luft verwandelt sich das Anhydrid durch Wasseranziehung bald in krystallisirte Maltose zurück. Drehungsvermögen und Hygroskopicität der wasserfreien Maltose gleichen denjenigen der Isomaltose [3]); indessen schmilzt das Osazon aus Maltoseanhydrid bei derselben Temperatur 192° wie das aus Maltose, während Isomaltosazon nach E. Fischer bei 150° schmilzt. *O. H.*

---

[1]) Ueber Inversion von *Stärke* durch Glycerin vergl. Zulkowsky, JB. f. 1880, S. 1005; f. 1888, S. 2322. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 218—222. — [3]) JB. f. 1890, S. 2141, 2151; f. 1892, S. 2464.

Hiepe. Studien über die Isomaltose und die „Amyloine“ [1]. — Die *Isomaltose* verhält sich gegen verschiedene Hefenarten sehr verschieden. Unvergährbar war sie mit Saccharomyces apiculatus; Hefe Saaz vergohr etwa ein Viertel, Hefe Frohberg etwa zwei Drittel und obergähriger Saccharomyces cerevisiae ungefähr die Hälfte der Isomaltose. Der Vergährung geht wahrscheinlich eine durch die Hefenenzyme bewirkte Hydratation voraus. Die Enzyme der verschiedenen Rassen scheinen verschieden zu wirken, woraus sich die Umwandlung der Isomaltose in verschiedene Verzuckerungsproducte erklärt. Bei Gegenwart gröfserer Mengen unvergährbarer Substanz hält es Verfasser für unmöglich, Maltose oder Glucose bis auf den letzten Rest zu vergähren. Die Isomaltose hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_{12}H_{22}O_{11})_{17}.(C_{12}H_{20}O_{10})_3$. Das Isomaltosazon schmilzt bei 150°. — Die *Amyloine* des Handels sind durch fast alle Hefenarten zum Theil vergährbar. Diastase erhöht das Reductionsvermögen, vermindert das Drehungsvermögen und vermehrt die Trockensubstanz. Nach der Einwirkung der Diastase oder bei gleichzeitiger Einwirkung von Diastase und Hefe sind die Amyloine vollständig vergährbar. Phenylhydrazin zeigt Dextrose, Maltose und Isomaltose an; fractionirte Fällung giebt keine gleichmäfsigen Gemenge von Dextrin und Isomaltose. Die Amyloine bestehen somit aus einem Gemenge von Dextrose, Maltose, Isomaltose und Dextrin. Letzteres wird von Diastase vollständig verzuckert und besitzt ein ausgesprochenes Reductionsvermögen. Eine Amyloinsorte bestand aus 2,85 Proc. Dextrose, 30,44 Proc. Isomaltose, 36,44 Proc. Dextrin, 28,16 Proc. Maltose, 2,11 Proc. anderen Stoffen. *O. H.*

C. J. Lintner. Ueber die Einwirkung von Diastase auf Isomaltose [2]. — In einer früheren Mittheilung über *Isomaltose* [3] hatte Verfasser angegeben, dafs diese Zuckerart durch Diastase leicht und vollständig in Maltose übergeführt wird. Inzwischen aber ist bei wiederholten Versuchen die Beobachtung gemacht worden, dafs mit Grünmalzauszug eine vollständige Umwandlung nicht erreicht wird. Dieselbe betrug in einem Falle nur 30 Proc. der Isomaltose. Isomaltose, aus Stärke durch Einwirkung von Oxalsäure erhalten, scheint gar nicht angegriffen zu werden. Bei der Entstehung aus Stärke vermittelst Oxalsäure bildet sich die Isomaltose reichlich und zwar durch Inversion als Spaltungsproduct

---

[1]) Wochschr. Brauerei 11, 28—29; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 417; The Country Brewers Gaz. Nr. 431. — [2]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 378. — [3]) JB. f. 1892, S. 2841.

der Stärke, während Maltose dabei nicht auftritt. Es ist möglich, dafs die *Säure-Isomaltose* und die *diastatische* stereoisomer sind, und dafs die Verschiedenheit der Configuration sich auch in dem verschiedenen Verhalten der Diastase gegenüber äufsert. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs ein Zusammenhang besteht zwischen dem Verhalten der Isomaltose gegen Diastase und der Vergährbarkeit durch Hefe Saaz, und dafs dieses Verhalten auf die gleichen Isomerieverhältnisse zurückzuführen ist. *Kp.*

C. J. Lintner. Ueber die Invertirung von Maltose und Isomaltose durch Hefe [1]). — Verfasser äufsert sich unter Bezugnahme auf die Arbeiten von E. Fischer [2]) dahin, dafs auch von ihm bereits die Bildung von Glycose aus der Maltose und Isomaltose durch Hefe beobachtet wurde. Er fand, dafs 1. bei Anwendung von Hefepulver direct die intensivste Glycosebildung stattfand; 2. ein wässeriger Auszug schwächer; 3. der Invertinniederschlag am schwächsten wirkte; 4. dafs Isomaltose leichter angegriffen zu werden scheint, als Maltose. Das wirksame Enzym dürfte nicht identisch mit Invertin sein, sondern der Glycase nahe stehen. Münchener Lagerbiere enthalten stets nachweisbare Mengen Glycose; dieselben entstehen jedenfalls durch Einwirkung der Hefe aus der Isomaltose während der Lagerung und werden bei der niederen Lagertemperatur nicht vergohren. *Smdt.*

Albert Munsche. Ueber den Einflufs von verschiedenen Maischtemperaturen auf die Bildung von Isomaltose und deren Bestimmung unter Anwendung der physiologischen Methode mittelst Hefen Saaz und Frohberg [3]). — Bei einer Reihe von Versuchen, die Verfasser an unter gleichen Bedingungen, aber bei verschiedener Maischtemperatur hergestellten Maischen anstellte, wurde beobachtet, dafs die beiden Heferassen Saaz und Frohberg sich bezüglich der Vergährung verschieden verhalten. Die gröfste Differenz, entsprechend der gröfsten Menge Isomaltose, bestand bei der zwischen 55 bis 57° R. hergestellten Maische. Weiter wurde gefunden, dafs Isomaltose für die Hefe Saaz nicht gänzlich, sondern nur zum Theil unvergährbar ist, und demnach durch die physiologische Analyse quantitative Werthe für dieselbe nicht erhalten werden. Auf Grund seiner Versuche kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs die Lintner'sche Isomaltose kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch eines für Hefe Saaz unvergährbaren und eines für dieselbe Hefe vergährbaren Zuckers ist. *Smdt.*

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 414. — [2]) Ber. 27, 2036; vgl. diesen JB., S. 1096 ff. — [3]) Wochenschr. Brauerei 11, 1372—1377.

K. Baisch. Nachtrag zu der Mittheilung „über die Natur der Kohlenhydrate des normalen Harns“ [1]). — Nachdem Verfasser das Vorhandensein von *Traubenzucker* und einer dextrinartigen Substanz (*thierisches Gummi*) im normalen Harn sicher bewiesen hat [2]), gelang es ihm, das dritte ebenfalls schon früher beobachtete Kohlenhydrat sehr wahrscheinlich mit *Isomaltose* zu identificiren. Dieses Kohlenhydrat ist nämlich rechtsdrehend, reducirt alkalische Kupferlösung, vergährt nicht mit Hefe, und die Eigenschaften seines Osazons stimmen mit denjenigen des Isomaltosazons überein. *O. H.*

C. Albert in Worms a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines isomaltosereichen Malzauszuges. D. R.-P. Nr. 73682 [3]). — Verzuckertes Farbmalz (Caramel- oder Ambermalz) wird bei einer niedrigen, um etwa 10° unter der bisher üblichen Maischtemperatur liegenden Temperatur (49 bis 52° R.) abgemaischt und die auf diese Weise erzeugte isomaltosereiche Würze eingedickt. *Sd.*

Eduard Jalowetz. Ueber die präexistirenden Kohlenhydrate des Malzes [4]). — Die Verschiedenheit von seinen [5]) und Düll's [5]) Resultaten veranlafsten den Verfasser zu einer erneuten Untersuchung des Gegenstandes. Die durch heifsen Alkohol von 90 Proc. aus dem Malz völlig ausziehbaren Kohlenhydrate sind *Saccharose* (ungefähr 3,2 Proc. in Malz mit 10 Proc. Wassergehalt), *Dextrose*, *Lävulose* und ein nicht vergährbarer Stoff von gleichem Drehungs- und Reductionsvermögen wie Maltose. Bei wässeriger Extraction wird *Dextrin* und ein anderes *Malzgummi* erhalten. Bei längerer Behandlung mit Wasser von 18 bis 20° bekommt man eine Lösung, welche neben den genannten Kohlenhydraten noch neu gebildete Umwandlungsproducte der Stärke enthält, nämlich *Maltose*, Dextrin und Dextrose. Isomaltose konnte nicht nachgewiesen werden. Neben Diastase kommen im Malz noch zwei andere Fermente vor. *O. H.*

G. Düll. Die wasserlöslichen Kohlenhydrate des Malzes [6]). — Dieselben bestehen aufser *Gummi* und kleinen Mengen Röstproducten lediglich aus *Rohrzucker*, *Lävulose* und *Dextrose*. Jalowetz [7]) kommt nur irrthümlicher Weise zu der Annahme eines unvergährbaren Stoffes von dem Drehungs- und Reductionsvermögen der Maltose. *O. H.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 249—252. — [2]) JB. f. 1893, S. 900. — [3]) Patentbl. 15, 261. — [4]) Mitthl. der österr. Versuchsstat. f. Brauerei und Mälzerei Wien 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 675. — [5]) JB. f. 1893, S. 869. — [6]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 79—81; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 788—789. — [7]) Siehe vorstehendes Referat.

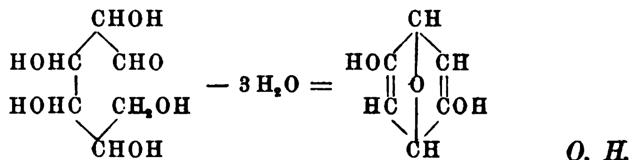
F. Evers. Ueber Verbindungen von Zuckerarten mit Eisen[1]. — Verfasser giebt eine genaue und ausführliche Vorschrift zur Darstellung eines *alkalifreien Ferrisaccharosates* mit annähernd constantem Eisengehalt von 48 bis 49 Proc. Nach vorsichtigem Trocknen ist die Verbindung ein krystallinisches, rothbraunes Pulver. In dem frischen Niederschlag ist das Eisenhydroxyd chemisch gebunden; er löst sich in mäfsig concentrirter Zuckerlösung bei längerem Erwärmen zu etwa 95 Proc. auf; durch Eintrocknen an der Luft vermindert sich unter Abspaltung von Zucker die Löslichkeit des Eisenoxydsaccharosates. Von dem alkalihaltigen Saccharosat[2] unterscheidet es sich dadurch, dafs es mit Natriumacetat keinen Niederschlag von Eisenhydroxyd giebt. Die Lösung des Eisensaccharosates in Zuckerlösung läfst beim Eindampfen eine lösliche Eisenverbindung als braune, amorphe Masse zurück, welche beim Aufbewahren ihre Löslichkeit nicht verliert und sich in 90 proc. Alkohol löst. — Ein auf dieselbe Weise dargestelltes maltosearmes *Eisenmaltosat* enthält 49 Proc. Eisen und 4,64 Proc. Maltose; in Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Maltoselösung. Beim Eindunsten einer solchen Lösung, welche auf 2 Mol. Eisenoxyd 1 Mol. Maltose enthielt, im Vacuum blieb ein brauner, amorpher Rückstand von der ungefähren Zusammensetzung $2 Fe_2O_3, C_{12}H_{22}O_{11}, 2 H_2O$. *O. H.*

F. Evers u. Co. in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung einer leicht löslichen Eisenmaltose. D. R.-P. Nr. 74322[3]. — Eisenoxydsalzmaltoselösung wird schnell in eine verdünnte Natronlauge unter Umrühren eingetragen und der gut gewaschene Niederschlag mit heifser Maltoselösung behandelt. Die entstandene Lösung wird hierauf im Vacuum eingedampft und bildet dann eine amorphe, braune, sehr hygroskopische Masse. *Sd.*

J. Brand. Ueber Maltol[4]. — Verfasser hat den Bestandtheil des Caramelfarbmalzes, welcher die Salicylsäurereaction giebt[5], in gröfserer Menge abgeschieden und näher untersucht. *Caramelmalz* wird durch Rösten von sehr wasserreichem Malz bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur hergestellt; es enthält daher mehr Zucker, als gewöhnliches Farbmalz. Die Salicylsäurereaction rührt von einem Zersetzungsproduct des Zuckers, dem *Maltol*, her, das im gewöhnlichen Farbmalz wegen der höheren Rösttemperatur, bei der es sich verflüchtigt, kaum noch in Spuren vorhanden ist. Um die Verbindung in gröfserer Menge zu ge-

[1]) Ber. 27, 474—475. — [2]) JB. f. 1887, S. 2260. — [3]) Patentbl. 15, 359. — [4]) Ber. 27, 806—810. — [5]) JB. f. 1893, S. 906, 2238, 2239.

winnen, wurden die Dämpfe, welche bei der Fabrikation von Malzkaffee aus der Rösttrommel entweichen, verdichtet. Aus 100 Liter Malz wurden 2 bis 3 Liter gelbes, stechend riechendes Destillat erhalten, worin Essigsäure und Furfurol nachgewiesen wurden. Das Destillat wird mit Chloroform ausgezogen, der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibende, alsbald krystallisirende Rückstand mit Weingeist gewaschen und vorsichtig sublimirt. Aus 1 Liter Destillat erhält man 0,5 bis 0,7 g Rohkrystalle. Das *Maltol*, $C_6H_6O_3$, krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen oder Nadeln; es ist geruchlos, schmilzt bei 159°, löst sich schwer in Benzol und kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Wasser, in Chloroform und in Eisessig; in Petroleumäther ist es unlöslich. Die Verbindung verhält sich Alkalien gegenüber wie ein Phenol; sie reducirt Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme, giebt aber kein Oxim. Mit Brom erzeugt sie ein schön krystallisirendes Product. Mit Pyrogallussäure oder ihren beiden Isomeren stimmt das Maltol nicht überein. Verfasser hält es für eine neue Verbindung, die aus dem Zucker etwa nach folgender Gleichung entstanden sei:




*O. H.*

H. Kiliani und M. Bazlen. Ueber Maltol[1]). — Verfasser haben diese Verbindung näher untersucht, ohne jedoch über die Constitution derselben, welche durch vorstehende Formel nicht richtig ausgedrückt wird, zu einer endgültigen Ansicht zu kommen. Das Maltol reagirt auf Lackmus deutlich *sauer*. Wenn man es in etwas weniger als 1 Mol. Normalalkali auflöst und Metallsalzlösungen hinzufügt, so erhält man seine Salze. Das *Zinksalz*, $Zn(C_6H_5O_3)_2 + 3H_2O$, krystallisirt in farblosen Nadeln oder kleinen Prismen und verliert im Vacuum sein Krystallwasser nur unvollständig. Das *Kupfersalz*, $Cu(C_6H_5O_3)_2$, ist ein grüner, anfangs amorpher, innerhalb einiger Stunden in Krystallnädelchen übergehender Niederschlag. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5H_2O$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche sich aus kochendem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren lassen, beim

[1]) Ber. 27, 3115—3120.

Trocknen im Vacuum und noch mehr beim darauf folgenden Liegen an der Luft sich aber stark gelb färben. Krystallisirbar sind ferner die Salze des Maltols mit *Blei*, *Baryum*, *Cadmium*, *Kalium*, *Ammonium*. Das Maltol enthält nur *ein* Hydroxyl. Bei der Behandlung mit überschüssigem Benzoylchlorid giebt es nur *Monobenzoylmaltol*, $C_6H_5O_3 . C_7H_5O$. Dieses scheidet sich aus Weingeist in derben, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 115 bis 116° aus; es reagirt neutral, löst sich merklich in Wasser, leichter in Alkohol und erzeugt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Durch Kaliumpermanganat wird das Maltol zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt: $C_6H_6O_3 + 8O = C_2H_4O_2 + 4CO_2 + H_2O$. Durch längeres Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, sowie durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Maltol nicht verändert; von Salpetersäure wird es heftig oxydirt, durch heifse Laugen oder durch Natriumamalgam in schmierige Producte verwandelt. Mit Brom konnte keine bestimmte Verbindung erhalten werden. Die Verfasser vermuthen, dafs das Maltol eine *Methylpyromeconsäure* sei. Nach der von Paul bestimmten elektrischen Leitfähigkeit ist es eine Säure von der ungefähren Stärke der Kohlensäure. *O. H.*

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen [1]). — Nach dem früher [2]) beschriebenen Verfahren wurde *Rohrzucker* nachgewiesen in den Samen des Weizens (Triticum vulgare), des Roggens (Secale cereale), des Hafers (Avena sativa), des Buchweizens (Polygonum fagopyrum), des Hanfes (Cannabis sativa), der Sonnenblume (Helianthus annuus), der Erbse (Pisum sativum), der Sojabohne [3]) (Soja hispida) und des Kaffees [4]) (Coffea arabica). Da in einer Anzahl anderer Pflanzensamen [5]) Rohrzucker schon früher aufgefunden wurde, so darf man behaupten, dafs diese Zuckerart in den Pflanzensamen sehr verbreitet ist. Von den untersuchten Pflanzensamen gaben nur diejenigen der gelben Lupine ein negatives Resultat. Verfasser bestätigen die Angaben von Richardson und Crampton [6]), dafs der ruhende Keim des Weizenkorns Rohrzucker enthält. Auch in den grünen Hülsen der Erbsenfrüchte wurde Rohrzucker gefunden. *O. H.*

L. Lindet. Ueber die Production von Saccharose während

---

[1]) Ber. 27, 62—64. — [2]) JB. f. 1887, S. 2461. — [3]) Vgl. JB. f. 1886, S. 1814. — [4]) Vgl. JB. f. 1856, S. 814; f. 1892, S. 2472. — [5]) Vgl. Pelouze, JB. f. 1855, S. 530; O'Sullivan, JB. f. 1886, S. 1778; Washburn und Tollens, JB. f. 1889, S. 2055; Maxwell, daselbst, S. 2098. — [6]) Ber. 19, 1180; JB. f. 1886, S. 1816.

des Keimens der Gerste und des Reifens des Apfels [1]). — Es wurde nachgewiesen, dafs sowohl beim *Keimen der Gerste*, als beim *Reifen des Apfels Saccharose* entsteht und zwar aus der Stärke. *Ld.*

F. A. F. C. Went und H. C. Prinsen Geerligs. Das Zurückgehen des Saccharosegehaltes von geschnittenem Zuckerrohr [2]). — Die Umwandlung des Rohrzuckers in Glucosen erfolgt beim Austrocknen des Zuckerrohres und Absterben der Zellen. Nach 25 Tagen enthielt der daraus gewonnene Saft annähernd gleiche Mengen Glucose und Saccharose, während mit feuchten Tüchern bedeckte Stengel nur eine ganz geringe Abnahme der Saccharose erfahren hatten. Taucht man frische Stengelquerschnitte einige Secunden lang in kochende Fehling'sche Lösung, so färben sich die rohrzuckerhaltigen Zellen blauviolett, die glucosehaltigen orangeroth, wodurch man die von aufsen nach innen fortschreitende Umwandlung leicht verfolgen kann. *O. H.*

N. Zuntz. Zur Werthschätzung des Zuckers als Nährstoff [3]). — Verfasser liefs von Menschen und Thieren mefsbare Arbeit verrichten bei verschiedener Ernährung und gleichzeitiger Analyse der Athemluft. Er fand, dafs der thierische Organismus mehr als ein Drittel der umgesetzten Energie in mechanische Arbeit verwandeln kann. Bei einem Versuchshunde waren der Sauerstoffverbrauch und die Verbrennungswärme für 1 kgm geleistete Arbeit sehr annähernd gleich grofs, gleichgültig ob im Organismus Eiweifs, Fett oder Rohrzucker umgesetzt wurde. *O. H.*

Otto Schrefeld. Ueber die Löslichkeit des Zuckers in Alkoholwassermischungen [4]). — Uebersättigte Lösungen von Zucker in Alkohol verschiedener Stärke wurden in geschlossenen Gefäfsen und unter fortgesetzter Bewegung langsam auf 14° C. abgekühlt, filtrirt und polarisirt. Dabei zeigte sich, dafs mit steigendem Alkoholgehalt die Zuckerlöslichkeit abnimmt, der Alkohol also aussalzend wirkt. Experimentell würde die Löslichkeit für einen von 5 zu 5 Gew.-Proc. steigenden Alkoholgehalt ermittelt; eine Curventafel giebt die Löslichkeit für Alkohole von beliebigem Gehalt an. *Smdt.*

Edmund O. von Lippmann. Ueber zwei merkwürdige Zersetzungsproducte des Rohrzuckers [5]). — Beim Auseinandernehmen einer seit längerer Zeit nicht mehr benutzten Zweigleitung für

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 18—21. — [2]) Arch. f. Java-Zuckerindustrie 1894, S. 14—18; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 971. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 64—71; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 691—692. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **44**, 970—973. — [5]) Ber. **27**, 3408—3409.

Deckkläre in einer Zuckerfabrik zeigten sich die Röhren theilweise mit einer dichten, schwarzen, geruch- und geschmacklosen Masse angefüllt, die alle Eigenschaften der sogenannten *Huminstoffe* aufwies und offenbar durch allmähliche Umbildung aus der zuletzt im Rohrstrange stehen gebliebenen, concentrirten, reinen Zuckerlösung bei einer Temperatur von 35 bis 40° hervorgegangen war. Durch Ausziehen mit Alkohol, Umkrystallisiren und sonstige Reinigungsmittel konnten daraus *Mellithsäure* und *Pyromellithsäure* erhalten werden. Die Pyromellithsäure, $C_6H_2(CO_2H)_4$, krystallisirte in weifsen Tafeln vom Schmelzp. 265° und gab ein *Baryumsalz* von der Zusammensetzung $Ba_2C_{10}H_2O_8$. Mellithsäure ist zwar als Oxydationsproduct von Kohle [1]) schon öfter erhalten worden; dafs ein solcher Oxydationsprocefs bei mittlerer Temperatur ganz allmählich durch die Luft bewirkt werden kann, ist neu. *O. H.*

G. Schollmeyer in Ballenstedt und C. Dammeyer in Ottleben. Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse unter Benutzung löslicher Elektroden, welche Metallalkaliverbindungen geben. D. R.-P. Nr. 76853 [2]). — Im Vorwärmer oder in einer Scheidepfanne wird ein System von Zink- oder Aluminiumplatten angebracht und durch dieses ein elektrischer Gleichstrom (von 7 bis 14 Ampère pro Quadratmeter) geleitet. Die sich bildenden Alkaliverbindungen des Zinks oder Aluminiums sollen die Säfte reinigen. *Sd.*

C. Steffen und L. Drucker in Wien. Verfahren der Reinigung von Zuckerlösungen durch schweflige Säure und Knochenkohle. D. R.-P. Nr. 78142 [3]). — Man behandelt die Säfte oder Syrupe bei 30 bis 40° mit schwefliger Säure bis zur stark sauren Reaction und dann bei gleicher Temperatur mit Knochenkohle, fällt darauf die Säure mit Kalkmilch (oder Baryt, Strontian oder Thonerde) und filtrirt den Niederschlag ab. *Sd.*

C. Herbst in Kuttenberg, Böhmen. Verfahren zur Erzeugung von Füllmasse, welche unter Wegfall der üblichen Deckverfahren weifsen Raffinadezucker liefert. D. R.-P. Nr. 77204 [4]). — Syrupfreier Zucker wird in der Wärme in reinem Wasser oder einer Kläre aufgelöst, die Lösung filtrirt und im Vacuum bei einer Heiztemperatur von höchstens 100° eingekocht. *Sd.*

G. Heydecke in Meine, Hannover. Verfahren zur Beförderung des Auskrystallisirens des Zuckers aus den Füllmassen der Zuckerfabriken und Raffinerien, genannt Schaum-Krystallisation.

---

[1]) JB. f. 1871, S. 649; f. 1882, S. 163; f. 1885, S. 453; sowie dieser JB. S. 479 ff. — [2]) Patentbl. 15, 812. — [3]) Daselbst, S. 1052. — [4]) Daselbst, S. 980.

D. R.-P. Nr. 77205[1]). — In die noch warme Füllmasse leitet man während sechs bis acht Stunden Luft in feiner Vertheilung ein. Es entsteht eine Schaummasse, welche man der Krystallisation überläfst. *Sd.*

E. Maumené. Ueber eine neue Methode zur Reinigung der Alkohole, Zucker und einer Anzahl anderer organischer Stoffe[2]). — Verfasser empfiehlt die Anwendung von Kaliumpermanganatlösung zur Reinigung von Alkohol, Branntwein, weifsem und rothem Wein, Rohzucker, Rübensaft, Melasse u. dgl. unter der unerwiesenen Voraussetzung, dafs das Oxydationsmittel auf die Verunreinigungen früher einwirke, als auf die zu reinigenden Stoffe. *O. H.*

C. Scheibler. Zur Geschichte der Melasseentzuckerung mittelst Strontian[3]). — Gegenüber einer Bemerkung von D. Cunze[4]) nimmt Scheibler die Erfindung der ihm durch die deutschen Reichspatente Nr. 15385 und 22000 patentirten Strontianverfahren für sich in Anspruch. *O. H.*

D. Cunze. Zur Geschichte der Melasseentzuckerung mittelst Strontian[5]). — In Erwiderung auf vorstehende Reclamation hält der Verfasser daran fest, dafs die beiden Strontianverfahren von den Begründern der Dessauer Zuckerraffinerie M. Fleischer, dann H. Reichardt und E. Fleischer vom Jahre 1871 an erfunden und technisch ausgebildet wurden, zu welcher Zeit ein deutsches Patentgesetz noch nicht existirte, während Scheibler's erstes Patent im Jahre 1880 angemeldet wurde. Auch die weitere Behauptung, dafs sich bis jetzt nur das sogenannte Bisaccharatverfahren praktisch bewährt habe, hält der Verfasser aufrecht. *O. H.*

L. Wüstenhagen in Hecklingen bei Stafsfurt. Verfahren zum Trocknen von Melasse mit Hülfe von nassen, abgeprefsten Diffusionsrückständen der Rübenzuckerfabrikation. D. R.-P. Nr. 73788[6]). — Die Melasse wird im erwärmten Zustande mit den noch nassen Schnitzeln der Diffusionsschnitzelpressen innig gemischt und in dieser Form gemeinschaftlich mit den Schnitzeln eingetrocknet. *Sd.*

F. Gräger in Vysocan bei Prag. Verfahren zur Verbesserung der Vergährbarkeit von Melassen. D. R.-P. Nr. 72605[7]). — Die Melassen werden nach der Neutralisirung mit Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschufs von Schwefelsäure bei 60 bis 75° behandelt und hierauf filtrirt. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 15, 980. — [2]) Compt. rend. 119, 1014—1016. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 86. — [4]) Daselbst 1893, S. 681; vergl. auch die Berichtigung daselbst 1894, S. 34. — [5]) Daselbst 1894, S. 86—88. — [6]) Patentblatt 15, 312. — [7]) Daselbst, S. 37.

H. Claassen. Ueber die Alkalität der Säfte [1]). — Das in den Rübensäften enthaltene Asparagin verhält sich den einzelnen Indicatoren gegenüber sehr verschieden. Verfasser hat das Verhalten bei der Titration und die Einwirkung auf den Zucker näher untersucht und dabei gefunden, dafs es dem Lackmus und der Rosolsäure gegenüber fast neutral, bei Verwendung von Phenolphtaleïn stark sauer ist. Er definirt die Begriffe der Alkalität, der Neutralität der Rübensäfte näher, giebt Anweisungen für die Feststellung der Alkalität und theilt ferner auf Grund eigener Versuche mit, dafs Asparagin beim Kochen der Säfte, namentlich wenn die Temperatur erheblich über 100° steigt, invertirend auf den Rohrzucker einwirkt und so Zuckerverluste bedingen kann. Betaïn reagirt bei Verwendung der drei genannten Indicatoren schwach alkalisch und wirkt nicht invertirend ein. *Smdt.*

A. Schindler in Breslau. Schiesspulver. D. R.-P. Nr. 76131 [2]). — 12 Gew.-Thle. Kaliumchlorat, 3 Thle. Zucker und 5 Thle. Anthracit werden unter Wasser gemischt und dann beliebig geformt. *Sd.*

E. Winterstein. Zur Kenntnifs der Trehalose [3]). — In kürzerer Form bereits [4]) veröffentlicht. *O. H.*

Em. Bourquelot. Ueber die Trehalose der Pilze, aus Veranlassung einer Mittheilung von Winterstein [5]). — Vorstehende Publication giebt dem Verfasser Veranlassung, die Geschichte der *Trehalose* [6]) und seine Betheiligung [7]) daran zu recapituliren. *O. H.*

Em. Bourquelot. Ueber den Zeitpunkt des Auftretens der Trehalose in den Pilzen [8]). — Auf Grund der Untersuchung einiger Pilzarten kommt Verfasser zu der Ansicht, dafs in den Pilzen, die von der Keimung der Sporen an sich ununterbrochen weiter entwickeln, Trehalose nur zur Zeit der Sporenbildung in bemerkenswerther Menge vorhanden ist. Aus dem Umstande, dafs die Sporenbildung schon sehr frühzeitig beginnt, folgt, dafs dieser Stoff gerade in jungen Exemplaren reichlich vorhanden ist. Pilze, welche ein Sclerotium bilden, verhalten sich verschieden: Claviceps purpurea z. B. enthält im Sclerotium erhebliche Mengen Trehalose, Sclerotinia tuberosa hingegen während der Sporenbildung. Die Zuckerart dürfte aus einem dem Dextrin ähnlichen,

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 44, 692—696. — [2]) Patentbl. 15, 717. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 70—83. — [4]) JB. f. 1893, S. 878. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 11, 353—356. — [6]) JB. f. 1857, S. 501; f. 1858, S. 485; f. 1876, S. 868; f. 1891, S. 2175. — [7]) JB. f. 1889, S. 2110; f. 1890, S. 2187; f. 1891, S. 2221; f. 1893, S. 878. — [8]) Bull. de la Soc. mycol. de France 9, 11; Apoth.-Zeitg. 9, 564.

bei Beginn der Mycelbildung auftretenden, späterhin aufgespeicherten Kohlehydrate entstehen. *Smdt.*

Em. Bourquelot. Ueber das Vorkommen und Verschwinden der Trehalose im Lactarius piperatus Scop.[1]). — Die in frisch gesammelten Pilzen in beträchtlicher Menge vorhandene Trehalose war, als die Pilze zur bequemeren Darstellung des Zuckers getrocknet worden waren, verschwunden; dafür waren gröfsere Mengen Mannit vorhanden. Die Umwandlung ist weniger auf das Trocknen als auf das Weiterleben des Pilzes nach dem Einsammeln zurückzuführen. Der gleiche Vorgang spielt sich auch in solchen Pilzen ab, die nicht aus der Erde entfernt werden. Darauf dürften die Verschiedenheiten in den Angaben über den in den Pilzen vorhandenen Zucker zurückzuführen sein. Soll die Trehalose erhalten bleiben, so müssen die Pilze 16 Stunden lang in Chloroformdämpfen aufbewahrt werden. *Smdt.*

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber das Vorkommen von Raffinose im Keim des Weizenkorns[2]). — Die Verfasser wiesen in Weizenkeimen die schon von Richardson und Crampton[3]) darin vermuthete *Raffinose* mit Sicherheit nach. *O. H.*

A. Bau. Ueber Melitriose und deren quantitative Bestimmung[4]). — Melitriose ist zwar neben Rohrzucker in der Gerste[5]) enthalten, aber nicht mehr im Malz; sie wird sehr wahrscheinlich von dem Keimling verbraucht. Sollte trotzdem im Grünmalz noch Melitriose vorkommen, so wird sie beim Darren zerstört, da sie höhere Temperatur nicht verträgt. Durch Unterhefe ist Melitriose vollständig vergährbar; Oberhefen vergähren sie nur theilweise, auch bei genügender Ernährung der Hefen, und lassen Melibiose unvergohren zurück. Monilia candida Hansen vermag die Raffinose weder zu invertiren, noch dieselbe oder Melibiose zu vergähren. Saccharomyces ellipsoideus II Hansen verhält sich wie eine Oberhefe. Die Raffinose scheint in keinem Fall direct zu gähren, sondern erst nach theilweiser oder vollständiger Inversion durch das Invertin der Hefen. Zum Nachweis der Melitriose kann die Vergährung mit einer *Reincultur* von Oberhefe dienen. Nach der vollständigen Vergährung wird aus dem Rückstande das Melibiosazon vom Schmelzp. 175° dargestellt. In Bierwürze können nach dieser Methode noch 0,2 Proc. zugesetzte Raffinose nachgewiesen werden; ohne den Zusatz tritt die Reaction

[1]) Bull. de la Soc. mycol. de France 7, 5; Apoth.-Zeitg. 9, 563. — [2]) Ber. 27, 64—65. — [3]) Ber. 19, 1180; JB. f. 1886, S. 1816. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1794—1799. — [5]) Vergl. JB. f. 1886, S. 1778; f. 1893, S. 869.

nicht ein; ebensowenig konnte Melitriose im Bier aufgefunden werden. Zur quantitativen Bestimmung [1]) der Melitriose können parallel verlaufende Gährversuche mit Reinculturen von Oberhefe und Unterhefe dienen. Nach vollendeter Gährung wird in beiden Proben der Extractgehalt bestimmt. Die Differenz zwischen dem Extract der Obergährung und dem der Untergährung ist Melibiose und giebt, mit dem Factor 1,737 multiplicirt, den Gehalt an krystallisirter Melitriose. Das Kupferreductionsvermögen der Melibiose ist annähernd 83 Proc. von dem der Maltose. — In einer Nachschrift wird bemerkt, dafs mit Rücksicht auf das Verhalten der Galactose [2]) gegen Oberhefe bei Anwesenheit dieses Zuckers der Unterschied in den Vergährungsgraden zwischen Ober- und Unterhefe zum Nachweis der Melitriose nicht genüge, sondern die Untersuchung des Melibiosazons nöthig sei. *O. H.*

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber krystallisirtes Lävulin [3]). — Aus den Stengeln von unreifen Roggenpflanzen konnte durch Ausziehen mit kochendem Weingeist und Fällen mit Strontiumhydroxyd neben Rohrzucker eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}$ isolirt werden, welche sich von dem *Lävulin* [4]) nur durch ihre Krystallisationsfähigkeit unterschied, wovon vielleicht die gröfsere Reinheit des neuen Productes die Ursache ist. Bis zur Entscheidung dieser Frage wird die neue, in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung als *β-Lävulin* bezeichnet. *O. H.*

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber β-Lävulin [5]). — Das von neuem in etwas gröfserer Menge aus Roggenpflanzen dargestellte *β-Lävulin* zeigt folgende Eigenschaften: Es ist sehr leicht löslich in Wasser und wird durch Alkohol aus der concentrirten Lösung ausgefällt, wobei es Krystallform anzunehmen vermag; die Krystalle sind vielleicht ein Hydrat des Lävulins. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet es ein schneeweifses, hygroskopisches Pulver. In 10 proc. wässeriger Lösung zeigt es das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28,6$ bis $-28,9^{\circ}$. Durch Invertin wird es nicht invertirt, wohl aber sehr leicht durch Erwärmen mit verdünnter Säure. Dabei entsteht nur Lävulose. Die Elementaranalyse des β-Lävulins führt zu den Formeln $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$. Da das neue Kohlenhydrat sich von dem Lävulin mehr unterscheidet, als es früher schien, so soll es künftig nicht mehr β-Lävulin, sondern *Secalose* genannt werden. *O. H.*

---

[1]) Vergl. JB. f. 1893, S. 878, 879. — [2]) E. Fischer u. Thierfelder, dieser JB., S. 1096 ff. — [3]) Ber. 27, 65—66. — [4]) JB. f. 1867, S. 741, 768; f. 1870, S. 845; f. 1878, S. 946; f. 1879, S. 847. — [5]) Ber. 27, 3525—3527.

## Cellulose.

E. Schulze. Zur Chemie der pflanzlichen Zellenmembranen. III. Abhandlung [1]). — A) *Hemicellulosen.* Verfasser untersuchte die Hemicellulosen von Sesamkuchen, Maiskleie und den Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius). a) *Sesamkuchen.* Der Rückstand, den dieselben beim Behandeln mit Aether, kalter verdünnter Natronlauge und heifsem Weingeist liefern, besteht nach mikroskopischer Untersuchung neben etwas Calciumoxalat nur aus Zellhäuten; sein Pentosangehalt beträgt 11,25 Proc.; beim Kochen mit 2,5 proc. Schwefelsäure giebt er *Arabinose* neben anderem nicht näher untersuchtem Zucker. b) *Maiskleie*, mit Aether, Malzextract, kalter Natronlauge und Wasser ausgezogen, besteht nach Pfister's mikroskopischer Untersuchung nur aus Zellhäuten. Ihr Pentosangehalt beträgt 43,37 Proc.; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie *Xylose* und wahrscheinlich etwas *Galactose.* c) *Samen der blauen Lupine.* Die isolirten Zellwände derselben gaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich *Galactose*, in geringerer Menge eine nicht näher bestimmte *Pentose.* Der Gehalt des Zellfaserpräparates an Hemicellulose ist etwa 22 mal so grofs, als der an eigentlicher Cellulose. Die Hemicellulose der blauen Lupine verhält sich gegen Reagentien wie die der gelben Lupine. Sie löst sich rasch in heifser, stark verdünnter Schwefelsäure, langsam schon in 10 proc. Salzsäure. Durch 5 proc. Natronlauge wird sie in der Kälte langsam angegriffen, beim Kochen ziemlich schnell gelöst. Mit Diastase liefert sie keinen Zucker. Die in den Lupinensamen enthaltenen Hemicellulosen sind durch geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wie gegen Oxydationsmittel ausgezeichnet und unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen diese Agentien nur wenig von Stärkemehl. Doch stehen die in der Weizen-, Roggen- und Maiskleie enthaltenen Hemicellulosen in dieser Hinsicht derjenigen aus Lupinen nur wenig nach. Andere Hemicellulosen, wie diejenigen der Palmkernkuchen, sind widerstandsfähiger. Man kann demnach nicht behaupten, dafs alle Zellwandbestandtheile, welche zu den Hemicellulosen gerechnet werden können, bei der Behandlung der Zellfasern mit den genannten Agentien vollständig entfernt werden. — B) *Mannoso-Cellulose.* Verfasser hat früher mitgetheilt, dafs die aus Kaffeebohnen, Sesamkuchen und Cocosnufs-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 38—69; theilweise auch Landw. Jahrb. 23, 1—26; frühere Abhandlungen JB. f. 1889, S. 2087; f. 1891, S. 2208.

kuchen dargestellten Cellulosepräparate bei der Hydrolyse neben Traubenzucker *Mannose* liefern. Den nicht isolirten, in Mannose überführbaren Bestandtheil dieser Präparate hat Verfasser als Mannoso-Cellulose bezeichnet und von dem anderen Bestandtheile, der *Dextroso-Cellulose*, unterschieden. Eine Trennung derselben ist nun von Gilson[1]) ausgeführt worden. Jedoch scheint dabei eine Hydrolyse stattzufinden. Denn des Verfassers *Mannoso-Cellulose* ist annähernd nach der Formel $C_5H_{10}O_5$, Gilson's *Paramannan* aber ungefähr nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt. Verfasser zeigt von Neuem, dafs die Mannoso-Cellulose den bekannten Reagentien zur Isolirung der Cellulose Widerstand leistet und hält E. Gilson gegenüber an der Cellulosenatur derselben fest. Ob sich die reine Mannoso-Cellulose mit Jod und Schwefelsäure blau färbt, wie sie es im Gemenge mit Dextrosocellulose thut, ist nicht entschieden, nach des Verfassers Ansicht aber auch nicht wesentlich für die Zugehörigkeit zur Cellulosegruppe. — C) Die *Classification* der in den Zellwandungen enthaltenen Kohlenhydrate gründet sich auf die ungleiche Widerstandsfähigkeit derselben gegen heifse, stark verdünnte Mineralsäuren. Obwohl dieses Eintheilungsprincip nicht vollkommen ist, kann man doch nicht mit Gilson das Verhalten der Zellstoffbestandtheile gegen Jodreagentien an seine Stelle setzen. Die Cellulosen, Hemicellulosen, die schleimgebenden Zellwandbestandtheile und das Amyloid bilden eine Reihe chemisch verwandter Substanzen, deren Endglieder sich in der Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agentien, Oxydationsmittel u. s. w. zwar stark unterscheiden, zwischen deren einzelnen Gruppen aber Uebergangsglieder stehen, welche die Classification erschweren. *O. H.*

Eugène Gilson. Zellmembran der Pilze[2]). — Bei den Versuchen, aus dem Sklerotium von Claviceps purpurea und Agaricus campestris nach dem Schulze'schen Verfahren Cellulose zu gewinnen, wurde eine Substanz erhalten, welche ihrem chemischen Verhalten nach von der Cellulose verschieden ist. Dieselbe enthält Stickstoff und wurde vom Verfasser *Mykosin* benannt; sie kann in reinem Zustande gewonnen werden und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind fein krystallinisch; das Chlorid ist optisch activ. *Smdt.*

E. Winterstein. Zur Kenntnifs der in den Membranen der

---

[1]) JB. f. 1893, S. 881, 895. Gilson glaubt irrthümlich, E. Schulze habe als Mannosocellulose ein Präparat bezeichnet, welches Mannose *und Traubenzucker* giebt. — [2]) La Revue „La Cellule" 11, 7—15; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 874.

Pilze enthaltenen Bestandtheile[1]). — Als Untersuchungsmaterial dienten folgende höheren und niederen Pilze: Boletus edulis, Agaricus campestris, Cantharellus cibarius, Morchella esculenta, Polyporus officinalis, Penicillium glaucum, Botrytis, sowie ein nicht näher bestimmter Boletus und ein ebensolcher Lactarius. Die Darstellung der *Pilzcellulose* geschah nach zwei verschiedenen Methoden. Einerseits wurden die mit verschiedenen Lösungsmitteln (Aether, Alkohol, Wasser, verdünnte Natronlauge, warme verdünnte Säure) ausgezogenen Materialien mit einem Oxydationsgemisch (Kaliumchlorat und Salpetersäure oder Salzsäure) behandelt; andererseits wurden sie mit Aetzkali und etwas Wasser eine Stunde lang auf 180° erhitzt. Die so erhaltenen Präparate von Pilzcellulose lösten sich in Kupferoxydammoniak nur spurenweise auf. Mit Jod und Schwefelsäure oder mit Chlorzinkjod zeigte nur ein Präparat aus Polyporus und eines aus Agaricus campestris partielle Blaufärbung; die anderen wurden nur braun oder nach langer Einwirkung der Reagentien röthlich gefärbt. In kalter 5- bis 10proc. Lauge lösten sich die Präparate zum grofsen Theil, in 60- bis 70proc. Schwefelsäure schneller als gewöhnliche Cellulose. Sämmtliche Präparate waren stickstoffhaltig, obwohl sie Eiweifsstoffe nicht mehr enthalten konnten. Ein Polyporuspräparat enthielt nur 0,7 Proc. Stickstoff, während bei den anderen der Stickstoffgehalt von 2,5 bis gegen 4 Proc. schwankte. Bei einstündigem Kochen mit $1^1/_4$proc. Schwefelsäure nahmen die Pilzcellulosen um 11 bis 22 Proc. ab, wurden also viel stärker angegriffen, als Cellulose aus Phanerogamen. Bei der Hydrolyse mit 70proc. Schwefelsäure lieferten die Pilzcellulosen *Glucosen*, *Essigsäure* und eine in Alkohol unlösliche *stickstoffhaltige Substanz*. *Traubenzucker* wurde mit Sicherheit nachgewiesen; doch können vielleicht auch noch andere Zuckerarten sich bilden. Die Menge des Zuckers, als Dextrose berechnet, betrug blofs 60 bis 65 Proc. der angewandten Cellulosen; nur das Präparat aus Polyporus mit 0,7 Proc. Stickstoff gab 94,7 Proc. Glucose. Letzteres Präparat lieferte auch nur 1 Proc. Essigsäure, die übrigen aber 8,6 bis 12,5 Proc. — Verfasser hält es für wahrscheinlich, dafs in der Pilzcellulose der in Zucker überführbare Atomcomplex sich in chemischer Verbindung mit einer stickstoffhaltigen Gruppe befinde. Es ist denkbar, dafs, ebenso wie in verholzten Pflanzengeweben die Cellulose sich in chemischer Verbindung mit „inkrustirenden Stoffen“ vorfindet, bei den Pilzen ein stickstoffhaltiger Körper als

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 521—562.

inkrustirende Substanz mit der Cellulose auftritt. — Endlich beschreibt Verfasser noch das durch Kochen mit verdünnten Säuren aus Pilzmembranen zu gewinnende *Paradextran*, worüber nach einer früheren Abhandlung schon im vorigen Jahre [1]) berichtet wurde. *O. H.*

E. Winterstein. Notiz über die Pilzcellulose [2]). — Gegenüber E. Gilson [3]) nimmt Verfasser für sich die Priorität der Entdeckung in Anspruch, dafs die Pilzcellulose stickstoffhaltig ist und bei der hydrolytischen Spaltung neben Traubenzucker eine stickstoffhaltige Substanz und Essigsäure giebt. Auch zweifelt Verfasser daran, dafs die Pilzcellulose eine einheitliche Verbindung sei. *O. H.*

E. Winterstein. Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose [4]). — Die aus Pilzen dargestellten Cellulosen sind, wie bekannt, stickstoffhaltig, sie liefern beim Erhitzen mit Salzsäure salzsaures *Glycosamin*. Die Cellulosepräparate waren aus Boletus edulis, Agaricus campestris und Morchellus esculenta dargestellt, sie schlossen einen Bestandtheil ein, der beim Erwärmen mit Salzsäure, gleich dem Chitin, Glycosamin liefert; ob dieser Bestandtheil Chitin ist, bleibt vorläufig fraglich. Chitin wird durch schmelzendes Aetzkali vollständig zersetzt, während die genannten Pilze ein stickstoffhaltiges Cellulosepräparat liefern. Die letztere Angabe wird später berichtigt [5]). Die Pilze liefern beim Schmelzen mit Aetzkali allerdings einen in Wasser und Salzsäure unlöslichen Rückstand, derselbe ist aber nicht unveränderte Pilzcellulose. *Ld.*

F. Hoppe-Seyler. Ueber Chitin und Cellulose [6]). — Veranlafst durch die Publication von Winterstein theilt F. Hoppe-Seyler einige Beobachtungen über die der Cellulose verwandten Kohlenhydrate von Thieren und Pflanzen mit. Das *Tunicin* der Tunicaten erwies sich übereinstimmend mit gewöhnlicher Cellulose bei der Behandlung mit Aetzkali bei 180°, dagegen liefert das *Chitin* der Gliederthiere, so behandelt, Essigsäure und *Chitosan*, einen basischen Körper. Durch dieses Verhalten ist es möglich, die Cellulose vom Chitin und diese beiden von den Eiweifskörpern zu trennen. Chitosan liefert bei Behandlung mit starker Salzsäure Glycosamin, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid Körper, die sich wie Chitin verhalten.

---

[1]) JB. f. 1893, S. 895. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 342. — [3]) Vgl. vorvorstehendes Referat. — [4]) Ber. 27, 3113—3115. — [5]) Daselbst, S. 3508—3509. — [6]) Daselbst, S. 3329—3331.

Winterstein's Angabe über das Verhalten des Chitins und der Pilzcellulose gegen schmelzendes Aetzkali entspricht nicht den Thatsachen. *Ld.*

T. F. Hanausek. Lösungsmittel der Cellulose [1]). — Das von Crofs und Bevan [2]) angegebene neue Lösungsmittel (1 Thl. Zinkchlorid in 2 Thln. Essigsäureanhydrid) bewirkt nach den Versuchen des Verfassers nur eine Quellung und Aufhellung, aber keine Lösung der Cellulose. Es ist ein vortreffliches Aufhellungs- und Schichtentrennungsmittel für die mikroskopische Untersuchung von Baumwollhaaren und Leinenfasern. Am stärksten war die Quellung an Fasern aus Cellulosepapier. *O. H.*

A. L. Stern. Celluloseschwefelsäure und die Producte ihrer Hydrolyse [3]). — Baumwollcellulose löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf; wird die verdünnte Lösung mit Baryt neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol versetzt, so fällt das *cellulosedischwefelsaure Baryum*, $C_6H_8O_3(SO_4)_2Ba$, aus. Das getrocknete Baryumsalz ist ein sehr hygroskopisches, weifses, glasiges Pulver. Die freie Säure ist sehr unbeständig und kaum zu isoliren. Wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so geht sie zunächst in *Cellulosemonoschwefelsäure*, $C_6H_9O_4.SO_4H$, über. Dann bilden sich neben Glucose Celluloseschwefelsäuren mit geringerem Schwefelsäuregehalt, von denen zwei nachgewiesen werden konnten. Für beide wird (wohl aus Versehen) die nämliche Formel $C_{12}H_{19}O_9.SO_4H$ angegeben. *O. H.*

C. F. Crofs, E. J. Bevan und C. Beadle. Die natürlichen Oxycellulosen [4]). — In der Papierfabrikation hergestellte Cellulose aus Haferstroh enthält 42,4 Proc. Kohlenstoff und 5,8 Proc. Sauerstoff, solche aus Espartogras (Stipa tenacissima) 41,4 Proc. Kohlenstoff und 5,6 Proc. Wasserstoff; die Strohcellulose liefert 12,5, die Alfacellulose 12,2 Proc. Furfurol. Beide sind sonach *Oxycellulosen* [5]); in ihrem Verhalten gegen Reagentien unterscheiden sie sich von den Pentosen und Pentosanen. Unter einander unterscheiden sie sich hauptsächlich dadurch, dafs Stroh-Oxycellulose die Fehling'sche Lösung stark reducirt, Alfa-Oxycellulose aber nur schwach. — Im Dunkeln keimende Gerstenpflänzchen nehmen an furfurolliefernden Stoffen nicht nur im Procentgehalt, sondern auch nach der absoluten Menge zu; die Spröfslinge geben aber keine Pentosenreaction. *O. H.*

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 441. — [2]) Vergl. JB. f. 1891, S. 2181. — [3]) Chem. News 70, 267. — [4]) Ber. 27, 1061—1065, 1456. — [5]) Vergl. JB. f. 1893, S. 885.

C. Smith. Die natürlichen Oxycellulosen [1]). — Der Inhalt der Abhandlung stimmt im Wesentlichen mit dem der vorstehenden überein. Am Schlusse werden noch einige neue Beobachtungen mitgetheilt. Die Oxycellulosen oxydiren sich allmählich bei 100°; sie entfärben sich dabei, und die Furfurolausbeute nimmt zu. Normale Cellulose ist dagegen bekanntlich an der Luft unveränderlich; ein Stück Mumienkleid gab 1,4 Proc. Furfurol, frischer Flachs 1,7 Proc. Saure Reductionsmittel wirken auf die Oxycellulosen nicht ein; durch alkalische, wie hydroschwefligsaures Natrium oder Natriumthiocarbonat, werden sie theilweise reducirt. Die Furfurolausbeute geht bei der Behandlung mit ersterem Mittel von 12,2 auf 8,6 Proc., mit letzterem auf 2,1 Proc. herunter. Die Oxycellulose des Strohes ist dem Alkali gegenüber viel weniger widerstandsfähig, als normale Cellulose. *O. H.*

Andrew Pears jun. In England gezogene Jutefaser. 2. Mittheilung [2]). — Jute, die im Jahre 1893 in England gewachsen war, unterschied sich in ihren qualitativen Reactionen und in ihrer quantitativen Zusammensetzung nur wenig von der im Jahre 1892 daselbst gezogenen [3]). Die Faser enthielt wieder nur 43,5 Proc. Kohlenstoff gegen 46,5 Proc. der indischen Faser. Doch bleiben die wesentlichen, charakteristischen Eigenschaften der Faser trotz eines ziemlich weiten Spielraums in ihrer Zusammensetzung erhalten. Diese Veränderungen sind daher wahrscheinlich Schwankungen im Hydratisirungszustand des Faserstoffes. Die chemische Constitution eines Pflanzengewebes hängt mehr von der Pflanzenart, als von den Wachsthumsbedingungen ab. *O. H.*

Clayton Beadle. Hygroskopische Feuchtigkeit in Nitrocellulosen [4]). — Verfasser fand, dafs die Gewichtszunahme trockener Nitrocellulose an der Luft, welche in den Versuchen von 1,28 bis zu 5,54 Proc. betrug, um so geringer ist, je höher der Nitrirungsgrad. Die hygroskopische Feuchtigkeit der Cellulose scheint sonach eine Function der ungesättigten Hydroxylradicale zu sein. *O. H.*

Actiengesellschaft Dynamit Nobel in Wien. Verfahren zur Nitrirung von Cellulose. D. R.-P. Nr. 74736 [5]). — Zur schnelleren und gleichmäfsigeren Nitrirung evacuirt man das mit der Cellulose beschickte Nitrirgefäfs und ersetzt fortwährend einen Theil der gebrauchten Säure durch neu zuströmende, wodurch die Temperatur in günstiger Weise herabgesetzt wird. *Sd.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 472—479. — [2]) Daselbst, S. 470—472. — [3]) Vgl. 1. Mittheilung Chem. Soc. J. 63, 964—968; Auszug: Chem. Centr. 64, II, 307. — [4]) Chem. News 70, 247—248. — [5]) Patentbl. 15, 504.

A. Voswinkel in Berlin. Verfahren zur directen Darstellung gelatinirter Nitrocellulose. D. R.-P. Nr. 74070 [1]). — Cellulose wird mit einem Gemisch von gleichen Theilen Zinkchloridlösung, Essigsäure und rauchender Salpetersäure behandelt. Bei einer Temperatur von 10 bis 15° ist das Ganze nach einigen Tagen zu einer gelatinösen Masse erstarrt. *Sd.*

Walter D. Field. Pyroxylin, seine Fabrikation und seine Anwendungen. 2. u. 3. Theil [2]). — Die fabrikmäfsige Herstellung des Pyroxylins und der Schiefsbaumwolle wird eingehend beschrieben und durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Der Einflufs der verschiedenen Säuremischungen auf die Eigenschaften, besonders die Löslichkeit, des Productes wird besprochen. Unter den verschiedenen Lösungsmitteln lassen die nicht hygroskopischen das Pyroxylin als klare, wasserhelle Schicht zurück, während hygroskopische Lösungsmittel wie Aceton, Essigäther u. a. matte, trübe Films geben. Der schädliche Einflufs der hygroskopischen Lösungsmittel kann durch Zusatz von Alkohol, der das aus der Luft angezogene Wasser bindet, aufgehoben werden. *O. H.*

A. Wolkersdorfer in Fürth i. B. Verfahren zur Herstellung eines Glasersatzes aus Collodiumwolle. D. R.-P. Nr. 74855 [3]). — Dieser *Glasersatz* besteht aus Collodiumwolle und Acetaten von Zink und Alkalien, welche bewirken, dafs die Collodiummasse beim Eintrocknen fest, hart und durchsichtig wird. *Sd.*

Clayton Beadle. Neue Cellulose-Derivate [4]). — Die Eigenschaften des *Viscoids* [5]), seine fabrikmäfsige Darstellung und seine Anwendungen werden ausführlicher beschrieben. *O. H.*

Arthur D. Little. Industrielle Anwendungen der Cellulosethiocarbonate und davon abstammende Producte [6]). — In diesem Anhang zu der vorstehend erwähnten Abhandlung werden genauere Mittheilungen über die schon früher [5]) angeführten mannigfachen interessanten Anwendungen des *Viscoids* gemacht. Zur Herstellung des letzteren dient jetzt Natroncellulose aus Pappelholz. *O. H.*

D. Giaj-Tenna in Verona. Verfahren der Gewinnung von Zellstoff aus Stroh. D. R.-P. Nr. 73466 [7]). — Man kocht das Stroh unter Dampfdruck mit einer Mischung von Aetznatron, Kalk, schwefelsaurer Thonerde und gewöhnlicher Thonerde. *Sd.*

C. Kellner in Wien. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff. D. R.-P. Nr. 76578 [8]). — Die Pflanzentheile werden der

---

[1]) Patentbl. **15**, 333. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 487—498, 543—549; 1. Theil, daselbst **15**, 140—144. — [3]) Patentbl. **15**, 542. — [4]) J. Frankl. Inst. **138**, 100—110. — [5]) JB. f. 1893, S. 883—885. — [6]) J. Frankl. Inst. **138**, 111—116. — [7]) Patentbl. **15**, 274. — [8]) Daselbst, S. 751.

Einwirkung oxydirender Gase oder Dämpfe (Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, chlorige Säure) ausgesetzt und sodann mit Alkalien oder gasförmigem Ammoniak behandelt. *Sd.*

E. Rudel in Dresden-Neustadt. Verfahren zum Aufschliefsen von Pflanzenstoffen zur Zellstoffgewinnung. D. R.-P. Nr. 77598 [1]). — Man weicht die Rohstoffe vor dem Kochen mit Alkalien zwei bis vier Stunden lang in angesäuertem Wasser ein und dämpft darauf, oder man kocht die Stoffe mit dem angesäuerten Wasser. *Sd.*

A. T. Denison und H. L. Palmer in Portland, Grafschaft Cumberland, Maine, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Pflanzenmaterial. D. R.-P. Nr. 73924 [2]). — Holz wird in einem Kocher mit einer alkalischen Lösung, welcher Salpetersäure oder Salpeter zugesetzt wird, bei 12 bis 13 Atmosphären Druck behandelt. *Sd.*

A. F. Bilderbeck-Gomess in London. Verfahren zur Aufbereitung von Pflanzenfasern für die Textilindustrie. D. R.-P. Nr. 78051 [3]). — Man erhitzt die Fasern mit kaustischen Alkalien, denen man pulverisirtes metallisches Zink beifügt. *Sd.*

A. F. Bilderbeck-Gomess in London. Verfahren zur Reinigung von Pflanzenfasern für die Textilindustrie. D. R.-P. Nr. 78052 [4]). — Zur Entfernung des Kalks aus der faserhaltigen Decke der Pflanzen werden letztere mit kalten Lösungen von Natriumthiosulfat oder Natriumsulfit behandelt. *Sd.*

O. Hering in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines säurebeständigen Gewebes für Filtrirzwecke. D. R.-P. Nr. 72969 [5]). — Baumwolltücher werden zunächst etwa eine Stunde lang in kalte Salpetersäure von 40 bis 50° Bé. und darauf nach Ablaufen der anhängenden Salpetersäure eine Stunde lang in Schwefelsäure von 66° Bé. eingetaucht, worauf die Säure ausgewaschen wird. *Sd.*

F. Dürr und Co. in Breslau. Verfahren und Einrichtung zum Entsäuern der Kochlauge bei der Zellstofffabrikation nach Beendigung des Kochprocesses. D. R.-P. Nr. 71942 [6]). — Die auf normalen Druck gesunkene Kochlauge wird unter Vacuum gesetzt, wobei dieselbe die freie Säure abgiebt. *Sd.*

R. Jürgensen in Wöllau, Steiermark, F. Niefs in Strafsburg-Neudorf und G. Gümbel in Strafsburg i. E. Klebemittel nach Art des durch Patent Nr. 72362 geschützten, im Besonderen zum Dichten von Behältern für Petroleum und dergl. D. R.-P.

---

[1]) Patentbl. 15, 907. — [2]) Daselbst, S. 330. — [3]) Daselbst, S. 988. — [4]) Daselbst, S. 988. — [5]) Daselbst, S. 197. — [6]) Daselbst, S. 18.

Nr. 73718 [1]). — Die Masse wird dargestellt durch Vermischen von 70 Thln. auf 25° Bé. eingedampfter Abfalllauge der Sulfitcellulose mit 5 Thln. kochendem Leim unter Zusatz von 25 Thln. hydraulischen Kalks oder Cements. *Sd.*

A. Mitscherlich in Freiburg i. B. Verfahren zur Herstellung eines Klebe-, Binde- und Eindickungsmittels aus Zellstoffablaugen. D. R.-P. Nr. 72362 [2]). — Die Ablaugen werden direct mit Kalkmilch oder Kreide neutralisirt, dann bis zum spec. Gew. 1,2 concentrirt und mit einem Viertel ihres Volumens Kalkbrei von 1,2 spec. Gew. heifs verrührt, bis eine bei gewöhnlicher Temperatur dicke, breiige, durchsichtige Masse entstanden und der Kalk ganz verschwunden ist. *Sd.*

H. Alexander in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Holzfaser. D. R.-P. Nr. 73584 [3]). — Holz wird scharf getrocknet, im Vacuum mit Oel völlig getränkt und, nachdem es noch einem warmen Luftstrom ausgesetzt wurde, mit Chlorschwefel, gelöst in leichtflüchtigen Lösungsmitteln, behandelt. Die Masse wird dann noch mit Alkalien ausgekocht und mit schwefellösenden Substanzen extrahirt oder mit heifsem Leinöl behandelt. *Sd.*

G. G. Hertel in Höchst a. M. Anwendung von Türkischrothöl zum Bleichen von Baumwollwaaren. D. R.-P. Nr. 75435 [4]). — Die Baumwollwaaren werden entweder direct mit Türkischrothöl imprägnirt, getrocknet und dann mit Aetznatron unter Druck gekocht, oder ohne vorherige Präparation mit dem Oel und Aetznatron in der Hitze unter Druck behandelt. *Sd.*

Siemens und Halske in Berlin, O. Keferstein sen., und O. Keferstein jun. in Firma Greiffenberger Bleich- und Appreturanstalt in Greiffenberg i. Schl. Bleichverfahren mittelst künstlicher Ozonnebel und schwacher Chlorbleichsalzlösungen. D. R.-P. Nr. 77117 [5]). — Der Bleicheffect des Ozons in Verbindung mit Chlorbleichsalzlösungen wird dadurch erhöht, dafs man die zu bleichenden Waaren vorher mit schwachen Lösungen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinöl-Emulsionen, Terpentinöl, Ammoniakharzseifen oder ammoniakalischem Indigo tränkt oder Garne mit den Ozonnebeln behandelt, welche bei Berührung des Ozons mit den Dämpfen der genannten Lösungen bezw. Emulsionen oder Terpentinöl entstehen. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 15, 283. — [2]) Daselbst, S. 25. — [3]) Daselbst, S. 270. — [4]) Daselbst, S. 557. — [5]) Daselbst, S. 983.

R. Koepp und Co. in Oestrich, Rheingau, und A. Kertész in Mainkur bei Frankfurt a. M. Verfahren zum Beizen und Färben in kupfernen Gefäfsen. D. R.-P. Nr. 74824 [1]). — Kupferne Gefäfse werden gegen den Angriff von Beizen und Farblösungen dadurch geschützt, dafs man in die Gefäfse Streifen, Stäbe, Rohre u. s. w. von Zink oder anderen geeigneten Metallen bringt. *Sd.*

R. Koepp und Co. in Oestrich im Rheingau. Anwendung von Kieselfluorchromverbindungen in der Färberei und Zeugdruckerei. D. R.-P. Nr. 74529 [2]). — In manchen Fällen lassen sich an Stelle des Chromfluorids vortheilhaft Verbindungen von Chromfluorid mit Siliciumfluorid ($CrFl_3 . 3 SiFl_4$) bezw. Kieselfluorwasserstoffsäure anwenden, um Töne von besonderer Intensität und Schönheit zu erzielen. *Sd.*

E. Odernheimer in Stuttgart. Verfahren zum Färben von Textilfasern, Leder, Holz und dergleichen mit Silber-, Uran- und Chromsalzen. D. R.-P. Nr. 72523 [3]). — Mit Silberlösungen getränkte Textilfasern werden noch feucht mit einem reducirenden Gase, wie Phosphorwasserstoff oder Wasserstoff, dem Spuren von Phosphor- oder Arsenwasserstoff beigemengt sind, behandelt. Mit Uransalzen getränkte Fasern setzt man dem Druck einer heifsen Walze aus, wodurch eine intensiv gelbe, durch Alkalien orange werdende Farbe erzeugt wird. Chromsalze geben neben einem Reductionsmittel (Glycerin) je nach dem Grade des Erhitzens eine grüne oder braune Farbe. *Sd.*

---

## Stärke, Dextrin, Gummi.

H. Rodewald. Ueber die Quellung der Stärke [4]). — Die längere, mathematisch-physikalische Abhandlung zerfällt in folgende vier Abschnitte: 1. Entwickelung der für den Quellungsprocefs geltenden Gleichungen. 2. Bestimmung der für die Stärke geltenden Constanten. 3. Berechnung der Resultate. 4. Zusammenfassung der Resultate ohne Anwendung von Differentialrechnung. Dem letzten Abschnitt seien die hauptsächlichsten Resultate entnommen. Jeder Quellungsprocefs, bei welchem der quellende Körper nach dem Austrocknen wieder in seinen ursprünglichen Zustand übergeführt wird, bildet einen sogenannten Kreisprocefs im Sinne der mechanischen Wärmetheorie. Für diesen gelten nach Clausius gewisse Gleichungen, nach welchen sich für den

[1]) Patentbl. 15, 460. — [2]) Daselbst, S. 415. — [3]) Daselbst, S. 102. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 45, 201—227.

Quellungsprocefs folgende Gesetze ergeben: 1. Die Quellungswärme, d. h. diejenige Wärme, welche sich entwickelt, wenn die Gewichtseinheit der trockenen Substanz bei Atmosphärendruck sich mit Wasser sättigt, ist *proportional* der absoluten Temperatur. Sie ist *gleich* dem Product der absoluten Temperatur, bei welcher die Quellung erfolgt, und zweier constanter Gröfsen, von welchen die erste die Volumenabnahme beim Quellen der Gewichtseinheit und die zweite die Druckänderung bedeutet, die entsteht, wenn sich die Temperatur bei constantem Volumen um eine Einheit ändert. Für 1 g trockener Stärke bestimmte der Verfasser die erste Constante zu 0,0432 ccm und die zweite zu 1,835 cal. Um den Druck in mechanischem Mafse (Gramm auf den Quadratmeter) zu erhalten, wäre diese Zahl mit dem mechanischen Wärmeäquivalent zu multipliciren. Die Quellungswärme der Stärke bei 0° beträgt 21,64 cal. 2. Die Wassermenge, welche ein gequollener Körper im Quellungsmaximum bei verschiedenen Temperaturen enthält, steigt und fällt proportional der Quellungswärme, verhält sich also ebenfalls wie die absoluten Temperaturen. Bei 0° nimmt 1 g Stärke 0,3015 g Wasser auf. 3. Der Compressionscoëfficient der gequollenen Stärke wurde zu 0,00001659 ccm für den Druck von 1 kg auf den Quadratcentimeter bestimmt. 1 g trockener Stärke vermag beim Quellen einen Druck von 2605 kg auf 1 qcm oder von 2523 Atm. zu entwickeln. *O. H.*

E. G. Rouvier. Ueber die Bindung des Jods durch Stärke [1]. — In Fortsetzung seiner früheren Untersuchung [2] findet Verfasser, dafs einer Vermehrung des zugefügten Jods eine um so schwächere Zunahme des aufgenommenen Jods entspricht, je höher der Jodgehalt des entstehenden Productes ist. Wenn dieser Gehalt zwischen 13 und 17,5 Proc. ungefähr liegt, so ist die Menge des gebundenen Jods annähernd der Cubikwurzel des zugefügten proportional. Unterhalb 13 Proc. wird relativ mehr, oberhalb 17,5 Proc. weniger Jod aufgenommen. Reisstärke verhält sich wie Getreidestärke; dagegen scheint Kartoffelstärke bei Gegenwart eines grofsen Jodüberschusses davon weniger aufzunehmen als erstere. *O. H.*

E. Duclaux. Die Reaction des Jods auf Stärke [3]. — Nägeli hat auf Grund der verschiedenen Färbung mit Jodtinctur bei der Stärke zwischen *Amylocellulose* und *Granulose* unterschieden. Späterhin sind dann Zweifel aufgestiegen, ob wirklich zwei ver-

[1]) Compt. rend. **118**, 743—744. — [2]) JB. f. 1893, S. 893. — [3]) Ann. Inst. Past. **8**, 863—867.

schiedene, chemisch unterscheidbare Körper vorliegen, oder ob nicht vielmehr zwischen beiden ein ähnliches Verhältniſs bestehe, wie zwischen Rohr- und Invertzucker. In der That läſst sich Amylocellulose leicht in Granulose überführen; aber auch die sonst nur schwer stattfindende Rückverwandlung tritt leicht ein. Es ist daher wohl nicht ausgeschlossen, daſs die durch die Jodreaction angezeigte Umwandlung rein physikalischer Natur ist. Verfasser führt die Arbeiten von Fitz, Grimbert, Payen, Brown und Héron, Musculus an und kommt zu dem Schluſs, daſs man Genaues über die beiden Körper noch nicht wisse. Jedenfalls seien sie nahe verwandt und das verschiedene Verhalten gegen Jod beweise nicht die chemische Verschiedenheit. *Smdt.*

C. J. Lintner. Erwiderung [1]). — Dieselbe richtet sich gegen die persönlichen Bemerkungen, welche Scheibler und Mittelmeier am Schlusse ihrer Abhandlung „Studien über Stärke“ [2]) gegen den Verfasser ausgesprochen haben. *O. H.*

K. Kresling und J. Mörbitz. Vergleichende Untersuchung von fünf Stärkeproben [3]). — Zwei Sorten Reisstärke aus englischen und drei solche aus russischen Fabriken wurden mit dem Resultate untersucht, daſs die letzteren hinter den ersteren an Reinheit nicht zurückstehen. Die Grenzzahlen für alle fünf Sorten waren in 100 Theilen: Wasser 13,35 bis 14,31, Stärke 81,79 bis 83,26, Cellulose 0,0 bis 0,21, Stickstoffverbindungen 0,93 bis 0,98, in Wasser lösliche Stoffe 0,5 bis 0,91, davon unverbrennlich 0,26 bis 0,652, mit Wasser ausziehbares Natriumcarbonat 0,024 bis 0,23, Gesammtasche 0,48 bis 1,0. Alle Proben enthielten etwas Ultramarin. *O. H.*

C. Pieper in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Traubenzucker und Traubenzuckersyrup unmittelbar aus Kartoffelreibsel, Kartoffelpülpe, Schlammstärke und anderen stärkemehlhaltigen Producten. D. R.-P. Nr. 77780 [4]). — Die durch Kochen des Stärkemehl enthaltenden Gutes mit Säure bis zur Verflüssigung der Stärke erhaltene Lösung wird zur Abscheidung der Fasern unmittelbar auf geschlossenem Wege durch eine Filtrirvorrichtung in einen zweiten Kocher gedrückt, in welchem die Inversion zu Ende geführt wird. *Sd.*

Karl Zulkowski und Boh. Franz. Die Veränderung der in heiſsem Glycerin gelösten Stärke [5]). — Wird Stärke mit Glycerin

[1]) Ber. 27, 293—296. — [2]) JB. f. 1893, S. 892. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 708—712. — [4]) Patentbl. 15, 980. — [5]) Ber. Oesterr. Ges. Förd. chem. Ind. 16, 120—127; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 918—919.

erhitzt und so lange auf 190° gehalten, bis sich eine Probe mit Wasser nicht mehr trübt, so erhält man ein Product, welches als *wasserlösliche Stärke* anzusehen ist und durch Ausfällung mit Alkohol fest erhalten werden kann. In wässeriger Lösung gelatinirt es bald, indem sich wieder unlösliche Stärke bildet. Jod färbt indigblau; Kalk- und Barytwasser bewirken starke Fällungen. Erhitzt man auf 200°, bis durch Jodlösung eine rein kirschrothe Färbung erzeugt wird, so wird durch Weingeistfällung *Erythrodextrin* in Form eines weifsen, gegen Feuchtigkeit beständigen Pulvers erhalten, dessen Lösung durch Barytwasser nicht gefällt wird. Wird die Erhitzung auf 210° ausgedehnt, bis die rothe Jodreaction eben verschwindet, so erhält man ziemlich hygroskopisches *Achroodextrin*, dessen Lösung durch wenig Jod braungelb gefärbt wird. Wenn man das Erhitzen auf 210° so lange ausdehnt, bis mit Alkohol fast kein Niederschlag mehr entsteht, so kann aus der alkoholischen Lösung durch Versetzen mit gesättigter Barytlösung bis zur stark alkalischen Reaction, Sammeln des Barytniederschlages und Behandeln der wässerigen Lösung desselben mit Kohlensäure eine gummiähnliche Substanz erhalten werden, bei der zwei Antheile unterschieden werden können. Diastase wirkt auf alle diese Producte sehr schnell ein. Erythro- und Achroodextrin reduciren sehr schwach; der weingeistlösliche Körper gar nicht. Erstere geben mit Phenylhydrazin zerfliefsliche Massen, letzterer nur eine Trübung. *Smdt.*

C. J. Lintner und G. Düll. Ueber ein zweites, bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehendes Achroodextrin[1]. — Bei früheren Untersuchungen über die Abbauproducte der Stärke unter dem Einflufs der Diastasewirkung war nur ein *Achroodextrin* von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O$ gefunden worden. Angeregt durch die Beobachtung, dafs bei Einwirkung von Oxalsäure aus der Stärke noch ein zweites Achroodextrin von niedrigerem Molekulargewicht entsteht, untersuchten die Verfasser nochmals die Rückstände von den früheren Arbeiten. Es waren dies die ersten zuckerreichen Auszüge, die zunächst durch Behandlung mit 90 proc. Alkohol von der Hauptmenge des Zuckers (vorwiegend Isomaltose) befreit wurden. Durch vielfache Fractionirung mit 90 proc. Alkohol gelang es, aus den vom *Achroodextrin I* befreiten Auszügen das gesuchte *Achroodextrin II* abzuscheiden (ca. 12 Proc. des Ausgangsmaterials). Der Rückstand wurde durch verdünnten Alkohol in zwei ziemlich gleiche Theile geschieden, die folgende analytische Werthe lieferten:

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 339—340.

| a) | b) | berechnet |
|---|---|---|
| R[1]) = 26,5 | R = 26,8 | für $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$ |
| M = 974 bis 955 | M = 1020 bis 1005 | M = 990 |
| | $[\alpha]_D = 183^\circ$. | |

Demnach ist die Zusammensetzung des diastatischen Achroodextrins dieselbe, wie die des durch Oxalsäureeinwirkung erhaltenen. Beide neigen zur Bildung von Sphärokrystallen. Das theoretisch noch mögliche Dextrin von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 + H_2O$ konnte nicht gefunden werden. Bei der Prüfung auf diesen Körper wurde zunächst versucht, den noch vorhandenen Zucker durch Gährung möglichst zu entfernen. Die Gährung verlief mit geringer Intensität und es gelang nicht, allen Zucker dadurch zu zerstören. Am Schlufs sank die Reduction auf 36 Proc., entsprechend einem Gehalt an Isomaltose von 20 Proc. der Trockensubstanz. Dieses Verhalten dürfte auf die Anwesenheit grofser Dextrinmengen zurückzuführen sein, welche gährungshemmend wirken. Aus dem Gährrückstande wurde durch wiederholte Fractionirung ein Dextrinrückstand erhalten, der einem Achroodextrin II mit etwa 9 Proc. Isomaltose entsprach. *Smdt.*

E. Prior und A. Wiegmann. Ueber die im Caramelmalze enthaltenen Umwandlungsproducte der Stärke [2]). — Dieselben sind Invertzucker, Maltose, Isomaltose, Rohrzucker, Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin; der unlösliche Rückstand enthält Amylodextrin und unveränderte Stärke. Das wässerige Extract des Caramelmalzes enthält in 100 Thln. Trockensubstanz ungefähr 4,24 Rohrzucker, 19,07 Maltose und Invertzucker, 22,57 Isomaltose, 54,12 Dextrine, Röstproducte und dergl. — Der im Handel befindliche „isomaltosereiche Malzauszug“ enthält erheblich weniger Isomaltose; er verdient seinen Namen nicht, und seine Verwendung in der Brauerei ist nicht nur unnütz, sondern wegen der darin enthaltenen wilden Hefen und Bacterien geradezu gefährlich. *O. H.*

A. Behr in Halle a. S. Verfahren zur Herstellung von verzuckertem aromatischem Malz. D. R.-P. Nr. 76363 [3]). — Grün- oder Darrmalz wird im ganzen Korn in einem geschlossenen Apparat unter Wasser gesetzt und einem Druck von etwa 1 Atm. unterworfen. Das überschüssige Wasser wird dann abgelassen, das Malz eventuell zerkleinert, ein Strom feuchter und warmer, ozonhaltiger Prefsluft bei 40 bis 55° durchgeleitet und endlich bei 55 bis 70° verzuckert. *Sd.*

---

[1]) R = Reductionsvermögen. — [2]) Bayer. Brauer.-J. 1893, III, S. 518; Zeitschr. ges. Brauw. 17, 40—41; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 532—533. — [3]) Patentbl. 15, 745.

K. Schlagenhaufer und J. Blumer in New-York. Verfahren zur Gewinnung von Hefe. D. R.-P. Nr. 72521[1]. — Stärkemehlhaltige Rohstoffe werden bei 20 bis 50° mit schwach angesäuertem oder schwach alkalisch gemachtem Wasser ausgelaugt, der Auszug von dem Rückstand getrennt, bei 100° sterilisirt, filtrirt und als klare Würze mit Hefe vergohren. *Sd.*

G. Francke in Berlin und F. Lankow in Ihlow bei Ratzelow. Verfahren zur Prefshefeerzeugung aus Kartoffeln. D. R.-P. Nr. 74630[2]. — Eine geeignete Kartoffelwürze wird in folgender Weise bereitet: Eine durch Dämpfen von Kartoffeln unter Druck und Verzuckern mit Malz hergestellte, nicht unter 22 Proc. haltende Dickmaische läfst man zum Zweck der Peptonisirung bei etwa 40° R. 12 bis 14 Stunden lang säuern, erwärmt dann wieder auf 50° R. und versetzt die Maische mit Lockerungsmitteln (Häcksel, Spreu u. dergl.), in der Menge von 3 bis 5 Proc. Schliefslich werden aus dem Gemisch die löslichen Bestandtheile im Läuterbottich ausgezogen oder durch Filtriren gewonnen. — Nach dem Zusatzpatent Nr. 77993[3] können auch Kartoffelmaischen von geringerer Concentration als 22 Proc. verwendet werden und kann die Peptonisirung der Maischen durch Zusatz von Schlempe oder Mineralsäuren erfolgen. *Sd.*

F. Wendling in München. Verfahren zur Conservirung von Nahrungsmitteln. D. R.-P. Nr. 75168[4]. — Stärke, Agar-Agar oder Gelatine werden mit Wasser gekocht und der heifsen Lösung $^1/_2$ bis 2 Proc. Ameisensäure beigemischt. In diese 60° warme Lösung werden die Nahrungsmittel eingetaucht. *Sd.*

J. Ishii. Mannan, das Reservematerial in den Samen von Diospyros Kaki[5]. — Die wegen ihres Zuckergehaltes in Japan vielfach gegessenen Früchte von Diospyros Kaki enthalten im unreifen Zustande viel Gerbstoff, der während der Reife vollständig verschwindet. An Zuckern sind vorhanden Dextrose und Lävulose, nicht aber Galactose oder Mannose. Die Samen enthalten als Reservematerial nicht Stärke, sondern eine durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker überführbare weifse Masse. Der so gewonnene Zucker liefert mit Phenylhydrazin eine bei 195° schmelzende krystallisirte Verbindung und dürfte demnach Mannose sein; die weifse Substanz stellt das Anhydrid dieser Mannose (Mannan) dar. *Smdt.*

---

[1]) Patentbl. **15**, 37. — [2]) Daselbst, S. 436. — [3]) Daselbst, S. 983. — [4]) Daselbst, S. 496. — [5]) College of Agricult. Bull. **2**, 101—102, Tokio, Komaba; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 1048—1049.

F. Stohmann und R. Schmitt. Ueber den Wärmewerth des Glycogens [1]. — Die Verbrennungswärme des *wasserfreien Glycogens*, $C_6H_{10}O_5$, wurde gefunden für 1 g zu 4190,6 cal., für 1 g-Mol. zu 678,9 Cal. und die Bildungswärme zu 230,1 Cal., alles bezogen auf constantes Volumen und constanten Druck. *O. H.*

M. Cremer. Demonstration des Hefeglycogens in den Zellen und als Präparat [2]. — Glycogenreiche Bierhefe wurde nach kurzem Aufkochen in drei Portionen getheilt, von denen eine mit Wasser, die zweite mit filtrirtem Mundspeichel, die dritte mit Diastaselösung versetzt wurde. Nach Zugabe einiger Tropfen Chloroform wurden die Proben mehrere Tage lang bei einer Temperatur von 28° gehalten. In der wässerigen Flüssigkeit konnte dann Glycogen noch mit Hülfe von Jodjodkalium nachgewiesen werden; in den beiden anderen Proben war es verschwunden. Dieses Verhalten wird zur Identificirung im mikroskopischen Präparat empfohlen. Das *Hefeglycogen* wurde ferner in gröfseren Mengen nach dem von Bruck angegebenen Verfahren isolirt und durch fractionirte Fällung gereinigt. Es stellt ein dem Leberglycogen ähnliches weifses Pulver dar, welchem die specifische Drehung $[\alpha]_D = 198,9$ zukommt, und das durch Salzsäure zu Traubenzucker invertirt wird; mit Oxalsäure erhitzt, liefert es mit Phenylhydrazin neben Glucosazon noch ein zweites, in heifsem Wasser und kaltem Alkohol leicht lösliches Osazon (wahrscheinlich Isomaltosazon). Die Salkowski'sche Angabe, dafs Hefeglycogen sich von thierischem Glycogen dadurch unterscheide, dafs es beim Erhitzen auf 130° theilweise wieder in Cellulose übergeht, konnte nicht bestätigt werden. Weitere Mittheilungen über die Unterschiede der beiden Glycogene sollen folgen. *Smdt.*

Max Cremer. Zur Kenntnifs des Säureabbaues des Glycogens [3]. — Wird *Glycogen* mit verdünnter Oxalsäurelösung, Phenylhydrazin und Essigsäure zuerst unter Druck, dann im siedenden Wasserbade erhitzt, so scheidet sich nach dem Verdünnen aus dem Filtrat Isomaltosazon aus, während auf dem Filter Glucosazon zurückbleibt. Ersteres zeigt denselben Schmelzpunkt wie das aus Stärke gewonnene Präparat. Die Entstehung der Isomaltose durch Fermenteinwirkung auf das Glycogen ist bereits bekannt. Die Bildung von Maltose beim Abbau des Glycogens ist bis jetzt nicht beobachtet und es ist anzunehmen, dafs, wenn durch Fermente aus Glycogen (und Stärke) Maltose entsteht, dies durch Um-

---

[1] J. pr. Chem. [2] 50, 385—387. — [2] Münch. med. Wochenschr. 1894, S. 525. — [3] Zeitschr. Biologie 13, 181—182.

lagerung primär gebildeter Isomaltose stattfindet. Für Diastase steht diese Umwandlungsfähigkeit fest und Verfasser gedenkt mit Hülfe reiner Isomaltoselösung den Beweis zu erbringen, dafs thierische Fermente sich ebenso verhalten. *Smdt.*

M. Cremer. Ueber Hefe- und Leberzelle [1]). — Das *Hefeglycogen* ist wahrscheinlich ein Anhydrid des Traubenzuckers; beim Digeriren der Hefe mit Chloroformwasser wird es in derselben Weise invertirt, wie das Leberglycogen bei der Behandlung der Leber mit Chloroformwasser. Die gährenden Zuckerarten sind vermuthlich alle echte Hefeglycogenbildner, wie dies durch E. Laurent für Lävulose sichergestellt ist. Verfasser neigt zu der Annahme, dafs es bezüglich der alkoholischen Gährung durch Hefe nur einen einzigen, wahrhaft gährungsfähigen Stoff — Traubenzucker oder ein Derivat desselben — giebt. Eine solche Annahme erklärt eine Reihe von Thatsachen der Gährungschemie, vor allem auch das von E. Fischer gefundene Gesetz der Dreizahl der Kohlenstoffatome der gährungsfähigen Zucker. Die Fähigkeit der Lävulose, leicht zu gähren, ist demnach auf ihre Eigenschaft zurückzuführen, dafs sie Hefeglycogen zu bilden vermag. Unter Umständen gilt von d-Mannose und d-Galactose und mit Rücksicht auf gewisse, Milchzucker vergährende Hefen auch vom Milchzucker das Gleiche. *Kp.*

Emilio Cavazzani. Ueber den Mechanismus der Umwandlung des Glycogens in Glucose im Organismus [2]). — Zur Entscheidung der Frage, ob die Umwandlung des Glycogens in Zucker in der Leber durch ein Ferment, oder durch eine besondere Thätigkeit des Protoplasmas erfolge, hat Verfasser neue Versuche angestellt. Diese führen ihn zu der Ansicht, dafs das Protoplasma der Leberzellen das Glycogen direct und ohne Ferment in Glucose überführt. *O. H.*

F. Ullick. Ueber Araban, ein der Arabinose entsprechendes Kohlehydrat, $C_5H_8O_4$ [3]). Durch Behandeln der Rübenschnitte und des sogenannten Markes der Rübe mit Kalk oder verdünnter Lauge können Körper erhalten werden, die wahrscheinlich das der Arabinose entsprechende Anhydrid darstellen und vom Verfasser als *Arabane* bezeichnet worden sind. Je nach Art des Alkalis und Dauer der Erwärmung werden Körper von verschiedenem Drehungsvermögen erhalten ($\alpha_D = -83{,}9$, $-62{,}4$, $-36{,}7$, $-29{,}1$, $-41{,}3$), die durch Hydrolyse jedoch Zucker mit gleicher Drehung

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. 41, 445. — [2]) Ann. chim. farm. 20, 161—169. — [3]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. 33, 268.

($\alpha_D$ = 104,3 104,5) liefern. Auch die Osazone dieser Zucker zeigen fast gleiche Schmelzpunkte (157 bis 159°). *Traganth* liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls Araban; dasselbe zeigt gleichfalls verschiedene Drehung ($\alpha_D$ = — 64,2, — 90,2, — 87,4 — 42,8). Aehnlich wie Musculus und Meyer aus Dextrose Dextrin, so stellte Verfasser aus Arabinose Araban dar, das dem Rübenaraban sehr ähnlich ist, aber eine starke Rechtsdrehung zeigt ($\alpha_D$ = 242,1). Bei der Hydrolyse liefert es wieder einen Zucker, der nach Drehung und Schmelzpunkt des Osazons dem aus Rübenaraban hergestellten Zucker gleicht ($\alpha_D$ = 104,7, Schmelzp. 160°). Die Verschiedenheit in der Drehung des Rüben-, Traganth- und Arabinosearabans wird nach Analogie anderer ähnlicher Körper erklärt. Wie jeder Zucker in links- und rechtsdrehender Form vorkommt, so dürften auch die Anhydride diese Verschiedenheit zeigen. Die auch bei gleichem Ausgangsmaterial beobachteten Unterschiede in der Drehung werden durch die Annahme erklärt, daſs Gemenge der verschiedenen Modificationen vorlagen. *Smdt.*

C. Scheibler. Bemerkungen zu der Arbeit von F. Ullick: Ueber Araban, ein der Arabinose entsprechendes Kohlehydrat, $C_5H_8O_4$ [1]). — Das von Ullick als Araban beschriebene Kohlehydrat ist mit der von Fremy entdeckten *Cellulosesäure* identisch, die später als *Metapectinsäure* bezeichnet und vom Verfasser *Arabinsäure* benannt wurde, weil sie auch aus arabischem Gummi erhalten werden kann. Im Hinblick darauf, daſs der Körper aus den Rübenschnitzeln in der Form einer Kalk- oder Natriumverbindung extrahirt wird, also den Charakter einer Säure besitzt, wird überdies der auf „an" endigende Name als nicht passend bezeichnet. *Smdt.*

G. de Chalmot. Pentosane in Pflanzen [2]). — In vollständig ausgebildeten Stengeln, Blättern und anderen Pflanzentheilen ist der Pentosangehalt gröſser, als in jugendlichen unentwickelten Theilen; in den Blättern nimmt der procentische Gehalt an Pentosanen noch nach dem Absterben zu, wahrscheinlich weil sie vorher nicht fortgeführt werden und der Verwesung und Auslaugung besser widerstehen, als andere Blattbestandtheile. Coniferenholz enthält 6 bis 10 Proc. Pentosan, das Holz der Dikotylen dagegen 17 bis 25 Proc. Proben aus verschiedenen Jahresringen derselben Bäume zeigten je nach der Pflanzenart bald eine geringe Abnahme (1 bis 2 Proc.) an Petosan mit zunehmendem Alter des

---

[1]) N. Zeitschr. Rübenzuckerind. 33, 20. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 218—228; vergl. JB. f. 1893, S. 851, 904.

Holzes, bald eine geringe Zunahme. Die Pentosane scheinen für die Bildung des Holzes wichtig zu sein, da man sie vorzugsweise in verholzten Organen findet. *O. H.*

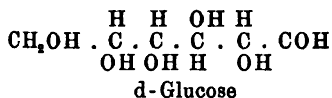
G. de Chalmot. Notiz über Pentosane im Boden [1]). — Waldboden enthielt 23,42 Proc. Humus und 0,75 Proc. Pentosan, Gartenerde 9,85 Proc. Humus und 0,39 Proc. Pentosan, Sandboden 2,68 Proc. Humus und 0,04 Proc. Pentosan. *O. H.*

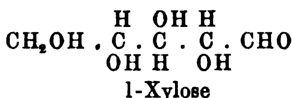
G. de Chalmot. Pentosane in Pflanzen [2]). — I. Der Ansicht von Crofs, Bevan und Beadle [3]), dafs die furfurolbildenden Bestandtheile in dunkel gezogenen Gerstenpflänzchen sogen. Oxycellulosen und nicht Pentosane seien, tritt Verfasser mit neuen Versuchen entgegen. In zwölf Tage alten, im Dunkeln gezogenen *Maispflänzchen* fand Verf. 13,9 Proc. des Trockenrückstandes an furfurolbildenden Bestandtheilen, in sieben Tage alten *Gerstenstengelchen* 10,1 Proc. Der gröfste Theil dieser Bestandtheile ist in sehr verdünnten Säuren und Alkalien löslich, gehört also nicht zu den Cellulosen, während dagegen das mit Alkalien aus den Gerstenstengelchen ausgezogene Gummi nach der Hydrolyse ein Pentosazon liefert. Für die Annahme anderer furfurolbildender Bestandtheile neben den sicher nachgewiesenen Pentosanen liegt kein Grund vor. — Der Pentosangehalt wächst in Maispflänzchen, welche bei Lichtabschlufs in Glaspulver oder Bimsstein gezogen werden; die Pentosane werden also nicht aus dem Boden aufgenommen, sondern aus anderen Stoffen gebildet. Wenn Erbsen im Dunkeln keimen, so nimmt der Pentosangehalt zuerst zu und dann ab. In allen Fällen verringert sich der Pentosangehalt der Samen selbst beim Keimen erheblich. Wahrscheinlich werden in den Samen die Pentosane zersetzt, in den Stengeln und Wurzeln aus anderen Stoffen neu gebildet; der Transport von Pentosanen als solchen scheint wenig in Betracht zu kommen. Fettreiche Samen enthalten nur wenig Pentosane; doch nimmt deren Menge beim Keimen im Dunkeln zu. Das Licht hat wenig oder gar keinen Einflufs auf die Zersetzung und Bildung der Pentosane während der kurzen Zeit, in der sich Samen im Dunkeln entwickeln können. Wenn neben den anderen Pflanzennährstoffen Nitrate zugeführt werden, so werden in den bei Lichtabschlufs keimenden Samen die Pentosane schneller zersetzt und in den jungen Stengeln und Wurzeln weniger Pentosane, dagegen mehr Eiweifsstoffe gebildet. — II. *Die Bildung der Pentosane in den*

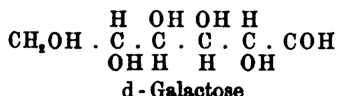
---

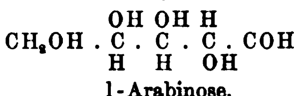
[1]) Amer. Chem. J. 16, 229. — [2]) Daselbst, S. 589—611; theilweise auch Ber. 27, 1489—1491. — [3]) Dieser JB., S. 1132.

*Pflanzen* [1]) erfolgt nicht durch den Assimilationsprocefs; das geht aus der Zunahme derselben in nicht assimilirenden, im Dunkeln keimenden Gramineensamen hervor. Nach der Ansicht des Verfassers entstehen die Pentosen durch Oxydation der Hexosen. Xylane kommen fast immer mit Glucosanen zusammen vor, Arabinosegruppen mit Galactosegruppen. In den Fischer'schen Formeln [2]) unterscheidet sich d-Glucose von l-Xylose einerseits, d-Galactose von l-Arabinose andererseits durch Eintritt von $CH_2OH$ für Wasserstoff in $CH_2OH$ der Pentose.


d-Glucose


l-Xylose


d-Galactose


l-Arabinose.

Wird nun die endständige $CH_2OH$-Gruppe etwa durch Oxydation zu Carboxyl und Abspaltung von Kohlendioxyd eliminirt, so gehen die beiden Hexosen in die entsprechenden Pentosen über. Natürlich müfsten bei dieser Oxydation die Aldehydradicale der Hexosen durch Bindung festgelegt und geschützt sein, wie dies in der That in den condensirten Hexosenmolekülen der Cellulosen und Hemicellulosen der Fall ist. — III. *Pentosane in Fichtenholz.* Im Holz von *Pinus taeda* nimmt der Pentosangehalt mit der Reife zu; unfertiges Jungholz enthält 7,6, reifes Holz 9,8 Proc. davon. *O. H.*

L. Mangin. Pectinsubstanzen [3]). — Die Pectinsubstanzen werden unterschieden in: *Pectose*, in den Membranen stets mit Cellulose verbunden und in Wasser unlöslich; *Pectin*, mit Wasser leicht gelatinirend, durch Bleiacetat nicht fällbar; *Parapectin*, durch mehrtägiges Kochen der Pectinlösung entstehend und durch Bleiacetat fällbar; *Metapectin*, durch Kochen des Parapectins mit verdünnten Säuren entstehend und durch Chlorbaryum fällbar; *Pectinsäure*, unlöslich in Wasser, mit Alkalien lösliche, mit alkalischen Erden unlösliche Salze bildend; *Metapectinsäure*, aus Pectinsäure durch Kochen mit Alkali entstehend, in Wasser unlöslich, mit allen Basen lösliche Salze bildend. *Smdt.*

K. Andrlik. Rübenpectin [4]). — Zur Gewinnung des *Pectins* kann der Diffusionssaft, frisch ausgelaugte oder durch Einmieten

[1]) Ber. 27, 2722—2725. — [2]) JB. f. 1891, S. 2168; dieser JB., S. 1091 f. — [3]) Bot. Centralbl. 1893, S. 172; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 469. — [4]) Böhm. Zeitschr. Zuckerind. 19, 101—113; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 28—29.

sauer gewordene Schnittlinge oder endlich das saure, von den Schnittlingen abfliefsende Wasser dienen und hat Verfasser die näheren Bedingungen studirt, unter denen das Pectin am leichtesten in Lösung geht. Aus frisch ausgelaugten und eingewässerten Schnittlingen kann man mittelst Wasser auch unter Erwärmung nur sehr wenig Pectin in Lösung bringen. Die durch Säuren (Schwefelsäure und Salzsäure) gewonnenen Pectinlösungen waren sämmtlich rechtsdrehend, und stieg die Drehung theils mit der Temperatur, theils mit der Dauer der Erwärmung, endlich war sie auch abhängig von der Qualität und Concentration der Säure. Behufs Abscheidung des Pectins setzt man zu den klaren Lösungen das gleiche Volumen 90- bis 93 proc. Alkohol zu. Das gefällte Pectin, das nicht ganz frei von Gyps zu erhalten war, ist in frischem Zustande in Wasser löslich, während bis zum constanten Gewicht getrocknetes Pectin darin nur zum Theil sich löst. Eine Lösung von zuvor nicht getrocknetem Pectin zeigte nach der Fällung mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig (30° Bé.) in der Kälte keine merkliche Polarisation. — Freies Alkali, überschüssiges Ammoniak, Aetzkalk sowie Magnesia erzeugen in Pectinlösungen in der Kälte voluminöse Gallerten. Mit Kalk ist die Ausscheidung schwer filtrirbar, mit Magnesia mehr gallertartig. Beim Kochen einer Pectinlösung mit Aetzkali löst sich die in der Kälte entstandene Gallerte fast völlig wieder bis auf eine kaum merkliche Trübung auf. In der Wärme giebt Kalk eine voluminöse, sich rasch absetzende, nicht schmierige, leicht filtrirbare Abscheidung. Eine quantitative Fällung bewirkt keines der genannten Reactive, und hängt die Menge der in Lösung bleibenden Substanz von der Fällungstemperatur ab. *Rh.*

---

## Amine.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Aminbasen der Fettreihe. D. R.-P. Nr. 73812 [1]). — Die Aldehydammoniake werden der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure unterworfen. Bei der Gewinnung von *Methylamin* kann man auch das Formaldehydammoniak durch Hexamethylenamin ersetzen. *Sd.*

H. Baum in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dialkylaminen der Fettreihe. D. R.-P. Nr. 77597 [2]). — Man erhitzt die Alkalisalze der Oxaminsäure mit den äther-

---

[1]) Patentbl. 15, 279. — [2]) Daselbst, S. 934.

schwefelsauren Alkalien oder den Halogenalkylen der Fettreihe und spaltet hierauf den Oxalsäurerest ab. *Sd.*

A. F. Holleman. Ueber die Oxydation von Aminen [1]). — Die Oxydation von secundären Aminen der Fettreihe, wie Dimethylamin und Diäthylamin, mit einer ungenügenden Menge von Oxydationsmitteln (Kaliumpermanganat oder rothes Blutlaugensalz) verläuft in der Weise, dafs sich zum Theil unter Abspaltung eines Alkyles primäres Amin, zum Theil unter Abspaltung beider Alkyle Ammoniak bildet, während ein anderer Theil des secundären Amines unangegriffen bleibt. *O. H.*

Wyndham R. Dunstan u. T. S. Dymond. Die Reductionsproducte von Nitroverbindungen [2]). — Unter gewissen Bedingungen entstehen bei der Reduction aliphatischer Nitroverbindungen mit schwachen Reductionsmitteln die *Aldoxime* oder *Ketoxime*. Nitroäthan giebt *Acetaldoxim*, Nitropropan *Propionaldoxim*, secundäres Nitropropan *Acetoxim*. Dann werden substituirte Hydroxylamine sowie die entsprechenden Amine gebildet. Bis jetzt war indessen die Ausbeute an Oximen gering. *O. H.*

Trillat und Fayollat. Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Methylamin und über die Constitution des Hexamethylentetramins [3]). — Im Wesentlichen schon früher [4]) veröffentlicht. Nach der gleichen Methode stellen die Verfasser nunmehr auch *Aethylamin* dar. Da aber das gewöhnliche Aldehydammoniak, $CH_3.CH(OH)NH_2$, dem sogenannten Hexamethylentetramin, $N_2(CH_2)_3$, nicht analog zusammengesetzt ist, so nehmen die Verfasser zur Herstellung der Analogie zwischen beiden Reactionen an, dafs sich aus Aethylaldehyd und Ammoniak das von Schiff [5]) beschriebene *Hydracetamid*, $N_2(CH.CH_3)_3$, als Zwischenproduct bilde, worauf der Wasserstoff in gleicher Weise wie auf das Trimethylendiamin einwirke. *O. H.*

A. P. N. Franchimont. Ueber das Methylnitramin [6]). — Verfasser giebt eine Zusammenstellung der verschiedenen Darstellungsweisen des von ihm und Klobbie im Jahre 1888 entdeckten *Methylnitramins*, $CH_3.NH.NO_2$, und beschreibt eine Anzahl von Metallsalzen dieser Verbindung. Die Versuche, das Nitramin zu reduciren, verliefen erfolglos. Es werden weiter einige, von van Dissel dargestellte, alkylirte Methylnitramine erwähnt, welche durch Einwirkung der entsprechenden Alkyl-

[1]) Maandblatt vor natuurwetensch. 19, 45—46; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 45. — [2]) Chem. News 69, 308. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 22—24. — [4]) JB. f. 1893, S. 931. — [5]) JB. f. 1867, S. 499; f. 1868, S. 715. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 308—330.

bromide auf die Kaliumsalze des Nitramins gewonnen wurden. Das *Aethylmethylnitramin*, $CH_3.N(C_2H_5)NO_2$, ist eine bei 195° siedende Flüssigkeit und das *Propylmethylnitramin*, $CH_3.N(C_3H_7)NO_2$, siedet unter 40 mm Druck bei 115 bis 116°. *Ht.*

F. Chancel. Ueber einige Abkömmlinge der Propylamine[1]. — *Propylpropylidenamin*, $C_3H_7.N:C_3H_6$, entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung beim Zusammenbringen von Propylaldehyd und Propylamin. Die Base ist eine farblose Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, dem spec. Gew. 0,84 bei 0° und dem Siedep. 102° unter 760 mm Druck. Sie löst sich wenig in Wasser und zersetzt sich bald an der Luft. Durch Säuren wird sie leicht in Propylaldehyd und Propylamin zurückzersetzt. — *Propylacetamid*, $C_3H_7.NH.CO.CH_3$, wurde zuerst durch Vermischen von Propylamin mit Acetylchlorid in abgekühlter ätherischer Lösung dargestellt, dann in gröfserer Menge durch zehnstündiges Erhitzen von Propylamin mit Essigäther im geschlossenen Gefäfs auf 140 bis 150° bereitet. Es ist eine schwach riechende, dickliche Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 222 bis 225° siedet, sich mit Wasser mischt, aber in Salzlösungen nur wenig auflöst. — *Dipropylacetamid*, $(C_3H_7)_2N.CO.CH_3$, konnte nur nach der ersteren Methode erhalten werden. Es gleicht dem Propylacetamid und kocht bei 209 bis 210°. — *Tetrapropylharnstoff*, $(C_3H_7)_2N.CO.N(C_3H_7)_2$, aus Dipropylamin und Kohlenoxychlorid in Benzollösung dargestellt, ist eine etwas dickliche, aromatisch nach Minze riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit. Er hat bei 0° das spec. Gew. 0,905, siedet unter 755 mm Druck unzersetzt bei 258°, löst sich schwer in Wasser und leicht in organischen Lösungsmitteln. *O. H.*

M. Lehmann. Ueber einige geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins[2]. — Dieselben wurden wie die entsprechenden Derivate des Aethylamins nach Gabriel[3] dargestellt. *Propylmercaptophtalimid*, $HS.C_3H_6.N:C_8H_4O_2$, wurde in alkoholischer Lösung mit Jod zu *Diphtalimidopropyldisulfid*, $[C_8H_4O_2:N.C_3H_6.S]_2$, oxydirt. Dieses krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 90 bis 91°. Durch dreistündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° wird es in Phtalsäure und *salzsaures Dipropylamidodisulfid*[4], $[ClNH_3.(CH_2)_3.S]_2$, gespalten. Durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid wird dieses Salz in *Dibenzamidopropyldisulfid*,

---

[1] Compt. rend. **119**, 233—235; Bull. soc. chim. [3] **11**, 933—937. — [2] Ber. 27, 2172—2177. — [3] JB. f. 1889, S. 1354; f. 1890, S. 925; f. 1891, S. 834 f. — [4] JB. f. 1890, S. 926.

$[C_6H_5CO.NH.(CH_2)_3.S]_2$, übergeführt, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 122° krystallisirt. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid liefert die Benzamidoverbindung das bei 44° schmelzende *μ-Phenylpenthiazolin* [1]). Durch Oxydation von Propylmercaptophtalimid mit concentrirter Salpetersäure wurde *Phtalylhomotaurin*, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.SO_3H + 1^1/_2 H_2O$, erhalten, welches aus Essigester in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 107 bis 108° (?) krystallisirt [2]). *Diphtalimidopropylsulfid*, $[C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.]_2S$, wurde durch halbstündiges Kochen von Brompropylphtalimid und Propylmercaptophtalimid mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellt; es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 118°. Durch Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure geht das Sulfid in *Propylsulfidphtalaminsäure* über. Diese löst sich in kochender verdünnter Salzsäure allmählich auf, und aus der eingedampften Lösung wird durch festes Aetzkali *Thiopropylamin*, $S[(.CH_2)_3.NH_2]_2$, als farbloses Oel abgeschieden, welches unter 753 mm Druck bei 247 bis 248° siedet. — Bei der Oxydation des Diphtalimidopropylsulfids in Eisessiglösung mit Bromwasser in der Wärme entsteht *Diphtalimidopropylsulfoxyd*, $[C_8H_4O_2:N.C_3H_6.]_2SO$; es krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159° und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht. Durch dreistündiges Kochen mit 20 proc. Salzsäure wird es in Phtalsäure und *chlorwasserstoffsaures Diamidopropylsulfoxyd*, $[ClH_3N.C_3H_6.]_2SO$, gespalten; letzteres krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Nadeln. Das *Pikrat des Sulfoxydes* krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nädelchen, die von 203° an sintern und bei 208° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit schmelzen. Wenn das Diphtalimidopropylsulfid in essigsaurer Lösung mit Chromsäure erwärmt wird, so oxydirt es sich zu *Diphtalimidopropylsulfon*, $[C_8H_4O_2:N.C_3H_6.]_2SO_2$, das aus Nitrobenzol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 173° krystallisirt. Durch Lösen des Sulfons in warmer alkoholischer Kalilauge und darauf folgendes Ansäuern mit Salzsäure wird *Propylsulfondiphtalaminsäure*, $SO_2[.C_3H_6.NH.CO.C_6H_4.CO_2H]_2$, in weifsen, nadelförmigen, zwischen 181 und 186° schmelzenden Krystallen erhalten. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich die Aminsäure in Phtalsäure und *chlorwasserstoffsaures Diamidopropylsulfon*, $SO_2[.C_3H_6.NH_3Cl]_2$, welches aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 206° krystallisirt. Das *Pikrat*, $SO_2(.C_3H_6.NH_2)_2, 2\,C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus

---

[1]) Pinkus, JB. f. 1893, S. 1287. — [2]) Im Original steht 101 bis 108°.

Alkohol in orangefarbenen Nadeln, die gegen 192° sintern und bei 197° schmelzen. — Wenn Propylmercaptophtalimid und Bromäthylphtalimid mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung gekocht werden, so entsteht in geringer Ausbeute *Diphtalimidoäthylpropylsulfid*, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.S.C_3H_6.N:C_8H_4O_2$, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 123 bis 124° krystallisirt und sich nicht in Wasser, schwer in Ligroin, in sonstigen Lösungsmitteln ziemlich leicht löst. — Durch Erhitzen von Brompropylphtalimid mit Piperidin in Benzollösung und Spaltung des Reactionsproductes mit kochender Bromwasserstoffsäure wurde *ω-Amido-N-propylpiperidin*, $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, dargestellt, eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von basischem Geruch und dem Siedep. 204° unter 751 mm Druck. Das *Pikrat*, $C_8H_{18}N_2, C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in goldgelben Säulen, die sich bei 206° bräunen und bei 209° schmelzen. *O. H.*

A. Berg. Studie über die Chlorderivate der zusammengesetzten Ammoniake[1]). — Aus vorliegender zusammenfassender Abhandlung seien zur Ergänzung der früheren Einzelreferate[2]) noch folgende Angaben entnommen. I. *Amine. n-Butylamin* siedet unter 760,4 mm Druck bei 77,8°, *Dibutylamin* unter 761 mm bei 159° und *Tributylamin* unter 761 mm bei 216,5°. *Dibutyloxamid*, $C_2O_2(NHC_4H_9)_2$, äufserst wenig löslich in kochendem Wasser, löst sich in heifsem Alkohol, woraus es beim Erkalten in flachen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 153° krystallisirt. *Butyloxaminsaures Butylamin*, $C_4H_9NH.C_2O_2.O.NH_3C_4H_9$, gleicht dem Oxamid und löst sich leicht in Wasser. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_9NH.C_2O_3)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen Nadeln. *Butylaminoxalat*, $2C_4H_9NH_2, C_2H_2O_4$, krystallisirt in Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser. *Dibutylaminhydrochlorid*, $(C_4H_9)_2NH_2Cl$, bildet Krystallschuppen, löst sich leicht in Alkohol; 100 Thle. Wasser von 26° lösen 37,91 Thle. Salz. Das *Golddoppelsalz*, $(C_4H_9)_2NH_2Cl, AuCl_3$, krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr feinen Nadeln und schmilzt bei 170°; bei 25° lösen 100 Thle. Wasser 1,211 Thle. davon. Das *Zinnchloriddoppelsalz*, $[(C_4H_9)_2NH_2Cl]_2SnCl_4 + H_2O$, krystallisirt in langen Nadelbüscheln. Das *saure Oxalat*, $(C_4H_9)_2NH, C_2H_2O_4$, bildet Blättchen. Das *Pikrat*, $(C_4H_9)_2NH, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in opalisirenden Blättern und schmilzt bei 59,5°; 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0,638 Thle. Salz. *Tributylaminhydrochlorid*,

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 289—361. — [2]) JB. f. 1890, S. 931; f. 1891, S. 838; f. 1892, S. 913, 1100; f. 1893, S. 914, 1097.

$(C_4H_9)_3NHCl$, ist eine sehr zerfliefsliche Krystallmasse. Das *Pikrat*, $(C_4H_9)_3NC_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet feine Nadeln, schmilzt bei 100,5°; 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0,481 Thle. davon. — *Saures oxalsaures Isobutylamin* krystallisirt leicht; bei 13° lösen 100 Thle. Wasser 1,14 Thle. Salz. — Von *Diisoamylaminhydrochlorid* lösen 100 Thle. Wasser von 19° 3,386 Thle. *Diisoamyloxamid* krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 136°. *Isoamyloxaminsaures Isoamylamin*, $C_5H_{11}NH.C_2O_3.NH_3C_5H_{11} + H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, abgeflachten Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_{11}.NH.C_2O_3)_2Ca + H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln; in Berührung mit der Mutterlauge geht es in quadratische Tafeln mit $2H_2O$ über. — II. *Chloramine. Aethylchloramin*, $C_2H_5NHCl$, ist eine blafsgelbe, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,067 bei 0°. Beim Aufbewahren zersetzt es sich langsam, beim Erwärmen plötzlich unter Bildung von Aethylammoniumchlorid. *Diäthylchloramin*, $(C_2H_5)_2NCl$, ist eine gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,943 bei 0°; es wird bei —50° nicht fest, siedet unter 761 mm Druck bei 94° und zersetzt sich langsam unter Bildung von Diäthylammoniumchlorid. — *n-Butylchloramin*, $C_4H_9NHCl$, ist eine schwach gelbliche, undestillirbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,992 bei 0°, unlöslich in Wasser. *Butyldichloramin*, $C_4H_9NCl_2$, wurde durch Destillation von Butylammoniumchlorid mit Chlorkalk dargestellt [1]). Grünlichgelbe, erstickend riechende, in reinem Zustande haltbare Flüssigkeit vom Siedep. 71° unter 80 mm Druck und dem spec. Gew. 1,112 bei 0°. *Dibutylchloramin*, $(C_4H_9)_2NCl$, fast farbloses, schwach riechendes, in Wasser unlösliches Oel; $d_0 = 0{,}906$; Siedep. 99° unter 52 mm Druck; beim Aufbewahren unter Bildung von Dibutylammoniumchlorid zersetzlich. — III. *Reactionen der Chloramine.* Bei der freiwilligen Zersetzung der primären Chloramine entsteht das Hydrochlorid des chlorfreien Amins, das Dichloramin und das Nitril mit gleichem Kohlenstoffgehalt, für das Amylchloramin z. B. nach der Gleichung $4C_5H_{11}NHCl = 2C_5H_{11}NH_3Cl + C_5H_{11}NCl_2 + C_4H_9.CN$. Die Dichloramine primärer Basen sind in reinem Zustande beständig; wenn sie aber noch Monochloramine enthalten, zersetzen sie sich in complicirter Weise. Die Monochlorderivate der secundären Basen sind zwar beständiger als die der primären, zersetzen sich aber mit der Zeit ebenfalls, indem der gröfsere Theil der Verbindung mit Wasserstoff des kleineren Theiles in das Hydrochlorid des

[1]) Tscherniak, JB. f. 1876, S. 678.

secundären Amins übergeht. Durch reducirende Agentien werden sämmtliche Chloramine in die chlorwasserstoffsauren Salze der chlorfreien Amine übergeführt; z. B. mit Zinkfeile und wässerigem Alkohol nach den Gleichungen $R_2NCl + Zn + H_2O = R_2NH_2Cl + ZnO$, oder $2RNCl_2 + 4Zn + 3H_2O = 2RNH_3Cl + 3ZnO + ZnCl_2$. Auf ähnliche Weise wirken schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kaliumhydrosulfid, aber auch die Halogenwasserstoffsäuren, letztere unter Entbindung von Halogen. In dieser Beziehung gleichen die Chloramine dem Chlorstickstoff: $NCl_3 + 4HCl = NH_4Cl + 6Cl$; $RNCl_2 + 3HCl = RNH_3Cl + 4Cl$; $RNHCl + 2HCl = RNH_3Cl + 2Cl$; $R_2NCl + 2HCl = R_2NH_2Cl + 2Cl$. Die Reaction tritt ein, wenn man das Chloramin mit concentrirter Salzsäure schwach erwärmt, oder Chlorwasserstoffgas in seine ätherische Lösung einleitet, oder das trockene Gas auf das trockene Chloramin wirken läfst. In letzterem Fall ist die von Seliwanow[1]) angenommene intermediäre Bildung von unterchloriger Säure ausgeschlossen. Die Chloramine oxydiren Alkohol in der Wärme oder am Sonnenlicht zu Aldehyd, färben fuchsinschweflige Säure und oxydiren Hydrochinon je nach Umständen zu Chinhydron oder Chinon. Mäfsig verdünnte Schwefelsäure spaltet die Monochloramine der primären Basen in Dichloramin und das Sulfat des chlorfreien Amins: $4RNHCl + H_2SO_4 = 2RNCl_2 + (RNH_3)_2SO_4$. Hieraus erklärt sich die Wirksamkeit der Schwefelsäure als Reinigungsmittel der Dichloramine, welche ihrerseits davon nicht angegriffen werden. Auch die Chloramine der secundären Basen werden durch Säuren nicht verändert. — Mit Alkalien scheinen die monochlorirten primären Amine Basen von der Formel $R^{II}:NH$ zu geben; doch konnten diese wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit noch nicht isolirt werden. Die Dichloramine geben mit alkoholischem Kali je nach dessen Menge neben Chlorkalium entweder Nitril[2]), oder die entsprechende Säure[3]). — Das *Isobutylisobutylidenamin*[4]) wurde nunmehr auch aus Isobutylamin und Isobutylaldehyd dargestellt; es ist eine farblose, an der Luft sich mit der Zeit bräunende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 130 bis 131° unter 760 mm Druck. Das auf gleiche Weise bereitete *Isoamylamylidenamin* ist leichter als Wasser und siedet unter 764 mm Druck bei 180,5°. — Das *Dipropylcyanamid*[5]) hat bei 0° das spec. Gew. 0,887 und siedet unter 18 mm

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1656; f. 1893, S. 958. — [2]) Vergl. A. W. Hofmann, JB. f. 1884, S. 1079. — [3]) Vergl. Wurtz, JB. f. 1850, S. 447. — [4]) JB. f. 1892, S. 1101. — [5]) JB. f. 1893, S. 1001 und 1097.

Druck bei 104°. — Bei der Behandlung der Chloramine mit Silbernitrit entstehen Nitramine, jedoch in schlechter Ausbeute. *O. H.*

Giacomo Ponzio. Ueber das Isoundecylamin [1]). — Methylnonylketon aus Rautenöl wurde mit Hydroxylamin in *Methylnonylketoxim* [2]), $CH_3.C(NOH).C_9H_{19}$, übergeführt. Dieses krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 45°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung wurde es zu *Isoundecylamin*, $CH_3.CH(NH_2).C_9H_{19}$, reducirt. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und stark alkalischer Reaction, leichter als Wasser, worin es unlöslich ist. Es siedet unter 741 mm Druck unzersetzt bei 230 bis 231°. Es zieht mit grofser Begierde Wasser und Kohlensäure an und verwandelt sich an der Luft in eine feste, weifse Masse. Das *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{23}NH_3Cl$, krystallisirt aus Petroleumäther, worin es sich in der Wärme leicht löst, in abgeflachten Nadeln, die ohne Zersetzung bei 83 bis 84° schmelzen. In Alkohol, Aether und Wasser ist das Chlorid sehr leicht löslich; die wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Das *Platindoppelsalz*, $2C_{11}H_{23}NH_3Cl, PtCl_4$, krystallisirt aus warmem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen, welche sich bei 240° schwärzen, ohne zu schmelzen. *Acetylundecylamin*, $C_{11}H_{23}NH.C_2H_3O$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in äufserst feinen, leichten Nadeln; es schmilzt bei 58° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, schwer in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. *Benzoylisoundecylamin*, $C_{11}H_{23}NH.C_7H_5O$, krystallisirt aus Petroleumäther in sehr feinen, leichten Nadeln, schmilzt bei 84°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Chloroform und Benzol. *Benzylidenisoundecylamin*, $C_{11}H_{23}N:CH.C_6H_5$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch nach bitteren Mandeln, löslich in den organischen Lösungsmitteln, leichter als Wasser und darin unlöslich; unter 17 mm Druck siedet es bei 197 bis 198°, unter gewöhnlichem Druck fängt es bei 270° an sich zu zersetzen. *Isoundecyldithiocarbaminsaures Isoundecylamin*, $C_{11}H_{23}NH.CS.SNH_3.C_{11}H_{23}$, aus dem Amin mit Schwefelkohlenstoff bereitet, krystallisirt aus warmem Aether in weifsen Prismen vom Schmelzp. 66°. Beim Kochen mit Alkohol geht es allmählich in *α-Diisoundecylthioharnstoff*, $CS(NHC_{11}H_{23})_2$, über, welcher aus Alkohol in glänzenden Blättchen

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 277—288. — [2]) JB. f. 1884, S. 600.

vom Schmelzp. 50 bis 51° krystallisirt. Die *Platinchlorürverbindung*, $PtCl_2$, $4CS(NHC_{11}H_{23})_2$, ist ein orangefarbenes Pulver, in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmilzt gegen 60°. Der Thioharnstoff geht beim Entschwefeln mit gelbem Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung in *α-Diisoundecylcarbamid*, $CO(NHC_{11}H_{23})_2$, über, glänzende, abgeflachte Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°, ziemlich löslich in warmem Alkohol, Aceton und Benzol. *Isoundecylthiocarbimid*, $C_{11}H_{23}N:CS$, ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem Senfölgeruch, leichter als Wasser; unter 17 mm Druck siedet es unverändert bei 163 bis 164°, unter gewöhnlichem Luftdruck mit theilweiser Zersetzung bei 270°. *Isoundecylthiocarbamid*, $H_2N.CS.NH.C_{11}H_{23}$, aus dem Senföl mit alkoholischem Ammoniak bereitet, krystallisirt aus warmem Alkohol in glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 95°. Die *Platinchlorürverbindung*, $PtCl_2$, $4CSN_2H_3C_{11}H_{23}$, scheidet sich aus warmem Alkohol in gelben Krusten aus, welche in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich sind und gegen 200° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. *Isoundecylcarbamid*, $H_2N.CO.NH.C_{11}H_{23}$, entsteht beim Entschwefeln des entsprechenden Thioharnstoffs und krystallisirt aus warmem Aether, worin es schwer löslich ist, in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 127°. *Isoundecylphenylthiosemicarbazid*, $C_{11}H_{23}.NH.C(SH):N.NH.C_6H_5$, erhält man beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung molekularer Mengen von Isoundecylsenföl und Phenylhydrazin. Zuerst entsteht eine mikrokrystallinische Masse, welche gegen 80° weich wird und gegen 100° schmilzt, wahrscheinlich die labile α-Modification. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht sie in die stereoisomere stabile β-Modification über, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 109°, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln [1]. *O. H.*

N. Orlow. Ueber einige Salze des Tetraallylammoniums [2]. — Gut krystallisirendes *Tetraallylammoniumjodid* erhält man, wenn man Ammoniakwasser mit Allyljodid unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Ueberführung des Jodides in *Sulfat* fällt Verfasser das Jod mit Bleiacetat und das überschüssige Blei mit Schwefelsäure aus. Die *Alaune* des *Tetraallylammoniums* mit Aluminiumoxyd und Chromoxyd krystallisiren gut. *O. H.*

Delépine. Wirkung des Methylenchlorbromides auf Ammoniak in methylalkoholischer Lösung [3]. — Bei dieser Reaction bildet sich neben Ammoniumchlorid und -bromid ausschliefslich

---

[1]) Vergl. Marckwald, JB. f. 1892, S. 952. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 769. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 549—556.

*bromwasserstoffsaures Hexamethylentetramin*: $6\,CH_2ClBr + 15\,NH_3 = (CH_2)_6N_4.HBr + 5\,NH_4Br + 6\,NH_4Cl$. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Einwirkung langsam im Verlauf einiger Monate; bei 60 bis 70° im geschlossenen Rohr braucht sie kaum zwei Stunden. Die Reactionsproducte sind krystallisirt; durch Auslesen trennt man die organische Verbindung von den Ammoniumsalzen. Das *Hexamethylentetraminhydrobromid* bildet harte, glänzende, stark lichtbrechende Kryställchen, welche sich leicht in Wasser lösen und angenehm säuerlich schmecken. Es schmilzt bei 189 bis 190° unter Zersetzung und Entwickelung riechender Dämpfe. Mit Brom giebt es *Hexamethylentetramindibromid* [1]), $(CH_2)_6N_4Br_2$. Wenn diese Verbindung einige Tage auf feuchtem Filter an der Luft liegt, so geht sie unter Verlust des Bromüberschusses in charakteristische glänzende, durchscheinende, schwefelgelbe Kryställchen über, welche zur Erkennung des Hexamethylentetramins sehr geeignet sind. Die Kryställchen bräunen sich bei 185° und schmelzen unter Zersetzung bei 196 bis 200°. Mit salpetriger Säure giebt das Hydrobromid *Dinitrosopentamethylentetramin* [2]), $(CH_2)_5N_4(NO)_2$. *O. H.*

Delépine. Wirkung des Methylenchlorids auf Ammoniak in methylalkoholischer Lösung [3]). — Diese Reaction verläuft träger, als die des Chlorbromides; sie erfordert achtstündiges Erhitzen auf 100° und vollzieht sich nach der Gleichung: $6\,CH_2Cl_2 + 15\,NH_3 = (CH_2)_6N_4.HCl + 11\,NH_4Cl$. Das *Hexamethylentetraminhydrochlorid* [4]) wird aus Methylalkohol umkrystallisirt. *O. H.*

Delépine. Verbindungen des Hexamethylenamins mit dem Nitrat, Chlorid und Carbonat des Silbers [5]). — Wenn Hexamethylentetramin in wässeriger Lösung mit Silbernitratlösung versetzt wird, so entsteht ein weifser, in rechteckigen Tafeln krystallisirender Niederschlag von *Hexamethylentetramin-Silbernitrat* [6]), $(CH_2)_6N_4.AgNO_3$. Die Verbindung löst sich in Salpetersäure und besonders in Ammoniak; aus letzterer Lösung krystallisirt sie an der Luft in langen geradrhombischen Prismen. Die trockene Verbindung zersetzt sich langsam, die ammoniakalische Lösung schneller, besonders in der Wärme, unter Ausscheidung von Silber. Mit Salzsäure giebt die ammoniakalische Lösung einen Niederschlag von *Hexamethylentetramin-Silberchlorid*, $(CH_2)_6N_4.AgCl$ [7]). Besser erhält man diese Verbindung, indem man eine

[1]) JB. f. 1888, S. 1000. — [2]) JB. f. 1888, S. 1001. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 556—557. — [4]) JB. f. 1860, S. 428; f. 1886, S. 705. — [5]) Compt. rend. 119, 1211—1213. — [6]) Vergl. Pratesi, JB. f. 1883, S. 642. — [7]) Im Original steht wohl in Folge eines Druckfehlers $C^6H^{12}Az^4.HAgCl$.

saure Lösung von Hexamethylenaminhydrochlorid mit Silbernitrat fällt, den Niederschlag in Ammoniak auflöst und die Lösung im luftleeren Raum eindunstet. Die Verbindung scheidet sich in harten Prismen aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren nicht lösen, beim Erwärmen damit zersetzt werden. — Während das Silberoxyd selbst nicht in Verbindung mit dem Hexamethylenamin gebracht werden konnte, erhält man ein *Hexamethylentetramin-Silbercarbonat*, $5(CH_2)_6N_4, 3Ag_2CO_3 + 15H_2O$, wenn man in die ammoniakalische Lösung von Silberoxyd und Amin Kohlensäure einleitet. Nachdem sich zuerst einige Kryställchen abgeschieden haben, liefert die im Dunkeln an der Luft eindunstende Flüssigkeit nach einigen Tagen kaum grau gefärbte Büschel von harten Krystallnadeln. Das Carbonat löst sich in kalten Säuren nur langsam unter Kohlensäureentwickelung auf.

*O. H.*

H. Ley. Jodwismuthverbindungen des Hexamethylenamins[1]. — Hexamethylenamin bildet mit Jodwismuthwasserstoffsäure Verbindungen, welche den von Kraut[2]) früher beschriebenen der Methylamine und anderer Basen gleichen und wie diese dargestellt werden. Je nach den bei der Darstellung herrschenden Umständen enthalten sie auf 1 Mol. Wismuthjodid 3, 2 oder 1 Mol. jodwasserstoffsaures Hexamethylenamin. 1. $3(C_6H_{12}N_4, HJ)BiJ_3$ wird erhalten beim Eintropfen einer zur vollständigen Fällung des Wismuths ungenügenden Menge von Hexamethylenaminlösung in eine Lösung von Jodwismuthkalium; oder auch beim Eintropfen von Jodwismuthkaliumlösung in eine weingeistige Lösung von Hexamethylenaminhydrojodid. Der orangefarbige Niederschlag ist unkrystallinisch; wenn man ihn mit Weingeist und Jodwasserstoffsäure zum Kochen erhitzt, so geht ein Theil in Lösung und scheidet sich beim Erkalten mit unveränderter Zusammensetzung in glänzenden, zinnoberrothen, sechsseitigen Blättern aus. Der gröfsere Theil, gleichfalls krystallinisch werdend, bleibt im Rückstand und bildet die 2. *Verbindung* $2(C_6H_{12}N_4, HJ)BiJ_3$ in Form von zinnoberrothen, mikroskopischen, säulenförmigen Kryställchen. Eine unkrystallinische Verbindung von gleicher Zusammensetzung entsteht auch, wenn man die 1. Verbindung unter der noch überschüssiges Kaliumwismuthjodid enthaltenden Mutterlauge längere Zeit stehen läfst. Wird die frisch gefällte 1. Verbindung mit überschüssigem Kaliumwismuthjodid erwärmt, so verwandelt sie sich rasch in die 3. *wismuthreichste Verbindung* $C_6H_{12}N_4, HJ, BiJ_3$; es sind

---

[1]) Ann. Chem. 278, 57—60. — [2]) JB. f. 1881, S. 401.

purpurrothe, mikroskopische, sechsseitige Krystallblättchen. Die Jodwismuthsalze können mit Vortheil zum Nachweis des Hexamethylenamins dienen. — Das *Hexamethylenaminhydrojodid*, $C_6H_{12}N_4$, HJ, wird in feinen, farblosen Nädelchen erhalten, wenn man eine Mischung der concentrirten wässerigen Lösungen von Hexamethylenamin und Jodwasserstoffsäure mit Alkohol fällt. Beim Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeist erhält man es in gröfseren Krystallen vom Schmelzp. 170 bis 171°. *O. H.*

Carl Kjellin. Bemerkung [1]). — Dieselbe bezieht sich auf eine Abhandlung von J. W. Brühl [2]). Sachlich wird mitgetheilt, dafs das *β-Aethylhydroxylamin* in reinem Zustande mehrere Tage unverändert haltbar ist. *O. H.*

J. W. Brühl. Berichtigung [3]). — Veranlafst durch die „Bemerkung" Kjellin's erzählt der Verfasser den Hergang bei der Entdeckung der freien aliphatischen *β-Alkylhydroxylamine*. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn. Directe Bildung der β-Alkylhydroxylamine [4]). — Diese Hydroxylaminderivate sind noch wenig bekannt und bis jetzt nur auf indirecte Weise dargestellt worden [5]). Verfasser hat bereits in seiner vorläufigen Mittheilung über das freie Hydroxylamin [6]) angegeben, dafs beim Schütteln einer concentrirten wässerigen Hydroxylaminlösung mit Methyljodid und etwas Alkohol die Mischung sich erwärmt und beim Erkalten krystallisirt. Wenn man 10 g Methyljodid, 4,1 g Hydroxylaminlösung von 52 Procent und ein wenig Methylalkohol in einem Kolben am Rückflufskühler schüttelt, so erhitzt sich die Mischung zum Sieden. Bevor sich das Methyljodid vollständig aufgelöst hat, scheidet sich schon eine Krystallmasse ab. Aethyljodid verhält sich auf gleiche Weise. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkoholäther sind die beiden Jodide, *Methylhydroxylammoniumjodid*, $CH_3NH_2(OH)J$, und *Aethylhydroxylammoniumjodid*, $C_2H_5NH_2(OH)J$, rein. Sie zersetzen sich noch nicht beim Erhitzen auf 200°. Ihre wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen reduciren Silbernitrat nicht. Dagegen reduciren sie Fehling'sche Flüssigkeit augenblicklich bei gewöhnlicher Temperatur, entscheidender Beweis dafür, dafs die Jodide die Basen R.NH.OH und nicht die isomeren $H_2N.OR$ enthalten. Die Wirkung der Alkyljodide auf das Hydroxylamin ist folglich derjenigen auf

[1]) Ber. 27, 587—588. — [2]) JB. f. 1893, S. 335 u. 918; vergl. auch daselbst, S. 916 f. — [3]) Ber. 27, 805. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 46—49. — [5]) Vgl. Dittrich, JB. f. 1890, S. 1090; Goldschmidt u. Kjellin, JB. f. 1891, S. 1237; E. Hoffmann u. V. Meyer, JB. f. 1891, S. 810; Kirpal, JB. f. 1892, S. 1080; Kjellin, JB. f. 1893, S. 916. — [6]) JB. f. 1891, S. 424.

Ammoniak analog. Uebrigens sind für diese Reaction reine Lösungen von Hydroxylamin nicht nöthig. Man kann Hydroxylaminhydrochlorid in seinem gleichen Gewicht lauwarmen Wassers auflösen, mit der berechneten Menge Aetzkali in concentrirter Lösung zersetzen, hierauf die Lösung mit ihrem gleichen Volum Alkohol vermischen und vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriren. Nachdem mit etwas Alkohol nachgewaschen ist, fügt man das Alkyljodid hinzu, schüttelt bis zur Auflösung und kocht einige Zeit am Rückflufskühler. In Rücksicht auf die Mittheilungen Kjellin's [1]) verzichtet Verfasser auf die weitere Untersuchung der β-Hydroxylamine und weist nur noch darauf hin, dafs eine Vergleichung der direct dargestellten Basen mit den indirect von Kjellin erhaltenen wegen der Asymmetrie des Stickstoffs von Interesse wäre. *O. H.*

Wyndham R. Dunstan u. Ernest Goulding. Die Wirkung von Methyljodid auf Hydroxylamin [2]). — Im Gegensatz zu den Angaben von Lobry de Bruyn [3]) erhielten die Verfasser bei der unter freiwilliger Erwärmung verlaufenden Einwirkung von Methyljodid auf eine Lösung von freiem Hydroxylamin kein β-Methylhydroxylamin, sondern fast nur *Trimethylhydroxylaminhydrojodid*, welches unter Zersetzung bei 127° schmilzt. Das *Hydrochlorid* vom Schmelzp. 200° und das *Sulfat* sind beständige, aus Wasser umkrystallisirbare Salze. Aus letzterem erhält man mit Barytwasser, aus dem Jodid mit Silberoxyd das freie *Trimethylhydroxylamin*. Es krystallisirt leicht und ist von bemerkenswerther Beständigkeit; seine wässerige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen und reducirt nicht Fehling'sche Lösung. *O. H.*

Wilhelm Traube. Ueber Isonitramine [4]). — Beim Einleiten von trockenem Stickstoffoxyd in eine 10proc. alkoholische Lösung von Natriumacetessigester, welche aufserdem noch 1 Mol. Natriumäthylat enthält, scheidet sich ein Niederschlag aus, der durch Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol und etwas Aether gereinigt wird. Er besteht aus dem *Natriumsalz des α-Isonitraminacetessigesters*, $C_6H_8N_2O_5Na_2 + H_2O$, und krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättchen, welche bei 100° ihr Krystallwasser, jedoch nicht ohne weitere Zersetzung verlieren und bei höherer Temperatur gelinde verpuffen. Das Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser mit alkalischer Reaction. Es entsteht nach der Gleichung $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + NaOC_2H_5 + 2NO = CH_3.CO.CNa(N_2O_2Na).CO_2C_2H_5 + C_2H_6O$. Durch Säuren

[1]) Dieser JB., S. 1159. — [2]) Chem. News 69, 308. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Ber. 27, 1507—1510.

wird das Natriumsalz unter Gasentwickelung zersetzt; mit Silbernitrat giebt es einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit unter heftiger Gasentwickelung und Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt. Aehnlich wie auf Natriumacetessigester wirkt Stickstoffoxyd auch auf die Natriumsalze von Benzoylessigester, Malonsäureester, Benzoylaceton u. s. w. Stickstoffoxyd wirkt bei Gegenwart von Alkalien auch auf Monoketone. Beim Einleiten des Gases in eine Lösung von *Aceton* und Natriumäthylat in Alkohol bildet sich neben Natriumacetat das Natriumsalz einer neuen Säure, welche als *Methylendiisonitramin* bezeichnet werden kann. Das *Baryumsalz*, $H_2C(N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln, welche im Exsiccator ein Molekül und bei 120 bis 130° auch die beiden anderen Moleküle Wasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Das Baryumsalz löst sich in heifsem Wasser ziemlich schwer; die Lösung reagirt neutral. Durch Säuren wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxyd und anderen Gasen zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten befindet sich Methylaldehyd. Die Bildung des Natriumsalzes erfolgt nach der Gleichung: $CH_3.CO.CH_3 + 4NO + 3NaOH = CH_3.CO_2Na + H_2C(N_2O_2Na)_2 + 2H_2O$. Bei der Einwirkung von Stickstoffoxyd auf *Acetophenon* in alkoholisch-alkalischer Lösung wird Benzoësäure neben Methylendiisonitramin gebildet. *O. H.*

Wilhelm Traube. Ueber Isonitramine. II[1]). — Verfasser hat ebenfalls wie Mac Donald und Masson[2]) beobachtet, dafs Stickstoffoxyd in Natriumäthylatlösung auch ohne Zusatz von Aceton einen Niederschlag von Methylendiisonitramin-Natrium hervorruft, jedoch in so geringer Menge, dafs er wohl auf eine Verunreinigung des Alkohols zurückgeführt werden mufs. Bei der Reduction des Methylendiisonitramins mit Natriumamalgam und Wasser entstehen *Hydrazin* und Ammoniak, in kalter, saurer Lösung neben Ammoniak *Methylamin*. Erwärmt man die Salze des Methylendiisonitramins mit Säuren, so gehen zuerst Stickstoffoxydul und salpetrige Säure fort. Beim Kochen entweichen dann Methylaldehyd und etwas Blausäure. Im Eindampfrückstand ist Hydroxylaminsalz. Wahrscheinlich verläuft die Spaltung zunächst nach der Gleichung: $H_2C(N_2O_2H)_2 = H_2C:NOH + N_2O + HNO_2$. Das entstandene Methylenoxim zerfällt weiter in Methylaldehyd und Hydroxylamin. Auf ähnliche Weise zersetzt sich das aus Benzylcyanid dargestellte *Diisonitraminbenzylcyanid*; beim Erwärmen

[1]) Ber. 27, 3291—3293. — [2]) Dieser JB., S. 768 f.

mit Säuren giebt es eine Abscheidung von Isonitrosobenzylcyanid, während Stickstoffoxydul und salpetrige Säure entweichen. Durch Zersetzung des Bleisalzes des Methylendiisonitramins mit Schwefelwasserstoff erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang haltbare Lösung der freien Säure. Bei der Behandlung von Diäthylketon in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Stickstoffoxyd entsteht neben Propionsäure das *Aethylidendiisonitramin*. Auch Dipropylketon, Desoxybenzoïn, substituirte Acetessigester und andere Verbindungen geben Isonitramine. *O. H.*

F. Anderlini. Wirkung des Aethylendiamins auf die Anhydride von zweibasischen Säuren [1]). — Wie bei der Einwirkung von aromatischen Orthodiaminen [2]), so entsteht auch bei derjenigen des Aethylendiamins auf die genannten Säureanhydride zunächst ein *Additionsproduct*, das sich dann meistens unter Abscheidung von Wasser *condensirt*. Der Verlauf der Condensation ist von der Natur des Säureanhydrides und vom Lösungsmittel abhängig; insbesondere verursacht Alkohol durch Esterbildung Complicationen, die bei Anwendung von trockenem Benzol vermieden werden. *Maleïnsäureanhydrid* und *Aethylendiamin* geben das *Additionsproduct* $C_4H_2O_3, C_2H_4(NH_2)_2$. Dieses ist eine zerfliefsliche, leichte, weifse Masse, sehr leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Aether, unlöslich in Benzol. Bei 50° bläht sie sich auf, und zwischen 90 und 110° schmilzt sie unter Zersetzung. Dagegen verändert die Verbindung auch bei längerem Kochen mit Benzol ihre Zusammensetzung nicht und erzeugt kein Condensationsproduct. Molekulare Mengen von *Bernsteinsäureanhydrid* und *Aethylendiamin* in wasserfreiem Benzol geben ein *Additionsproduct*, welches dem vorstehenden gleicht. Beim Erwärmen im Schmelzrohr bläht es sich bei 50° auf, schmilzt unter Zersetzung bei 120°, wird bei 130 bis 140° wieder fest und schmilzt dann nicht mehr, sondern färbt sich unter Zersetzung braun. Schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verliert die Verbindung Wasser und geht theilweise in *Aethylensuccinamid*, $C_2H_4:(CO.NH)_2:C_2H_4$, über. Rascher erhält man dieses Condensationsproduct, indem man die additionelle Verbindung in Benzol oder Alkohol kocht. Es schmilzt inconstant zwischen 160 und 170°. *Phtalsäureanhydrid* vereinigt sich mit Aethylendiamin ebenfalls zuerst zu einem *Additionsproduct*, das im leeren Raume über Schwefelsäure nach und nach, beim Kochen mit Benzol schneller 1 Mol. Wasser verliert und in *Aethylenphtal-*

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 257—261; auch Gazz. chim. ital. 24, I, 401—407. — [2]) JB. f. 1893, S. 1153, 1580.

*amid*, $C_6H_4:(CONH)_2:C_2H_4$, übergeht. Hygroskopische Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig oder gar nicht in Benzol und Aether; bläht sich über 100° auf und schmilzt bei 125°. Wenn die Mischung von Benzol, Phtalsäureanhydrid und Aethylendiamin im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf 100° erwärmt wird, so entsteht neben anderen noch nicht untersuchten Producten *Aethylenphtalimid*, $[C_6H_4(CO)_2N]_2:C_2H_4$. Dieses krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 243 bis 244° und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Es ist in Wasser und Aether fast unlöslich, leichter löslich in warmem Alkohol, leicht in Benzol. *O. H.*

F. Anderlini. Wirkung des Aethylendiamins auf einige Dicarbonsäuren [1]). — Wenn molekulare Mengen von Aethylendiamin und einer Dicarbonsäure in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht werden, so scheiden sich unter Wärmeentwickelung die betreffenden Salze als weiſse, krystallinische Niederschläge aus. Sie sind unlöslich in Benzol und Aether, wenig oder gar nicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen schmelzen sie unter Zersetzung. Es wurden dargestellt und analysirt: *bernsteinsaures Aethylendiamin* [2]), $C_2H_4(CO_2H)_2, (NH_2)_2C_2H_4$, Schmelzp. 195°; *äpfelsaures*, $C_2H_3OH(CO_2H)_2, (NH_2)_2C_2H_4$, Schmelzp. 198°; *fumarsaures*, $C_2H_2(CO_2H)_2(NH_2)_2C_2H_4$, Schmelzp. 210°; *maleïnsaures* und *phtalsaures Aethylendiamin*, $C_6H_4(CO_2H)_2, (NH_2)_2C_2H_4$, Schmelzp. 225 bis 227°. *O. H.*

N. Demjanow. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Trimethylendiamin [3]). — Beim Erwärmen des salpetrigsauren Trimethylendiamins im Paraffinbade entwickelte sich ein Gas, welches mit Brom ein dem Kohlenwasserstoff $C_3H_4$ (*Allylen*?) entsprechendes Bromid gab. Das wässerige Destillat enthielt *Allylalkohol* und der braune Rückstand im Paraffinbad Glycole, deren Hauptmenge zwischen 200 und 210° überdestillirte. Das aus dem Glycol dargestellte Bromid hatte die Zusammensetzung $C_3H_6Br_2$. Die Abspaltung eines Kohlenstoffatomes, also Bildung von Aethylenglycol, konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Alle bis jetzt untersuchten Diamine geben also bei der Einwirkung von salpetriger Säure ganz analoge Reactionsproducte. *O. H.*

N. Demjanow. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pentamethylendiamin [4]). — Die Untersuchung wurde

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 293—296; Gazz. chim. ital. 24, I, 397—401. — [2]) Vgl. Mason, JB. f. 1890, S. 1405. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 677—679; Ausz.: Chem. Centr. 65, I, 624; Ber. 27, IV, 198. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 665—677; Ausz.: Chem. Centr. 65, I, 624; Ber. 27, IV, 197—198.

auf dieselbe Weise wie mit dem Tetramethylendiamin [1]) ausgeführt, und es wurden die entsprechenden Zersetzungsproducte erhalten. Chlorwasserstoffsaures Pentamethylendiamin wurde durch Zerreiben mit salpetrigsaurem Silber in das Nitrit übergeführt und dieses nach dem Abfiltriren vom Chlorsilber durch Erwärmen in 10 proc. wässeriger Lösung im Paraffinbade zersetzt. Die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms unter Bildung von Tetramethylenglycol, wie Perkin jun. angiebt, wurde nicht beobachtet. Beim Durchleiten der gasförmigen Reactionsproducte durch Brom bildete sich ein *Piperylentetrabromid*, $C_5H_8Br_4$, das nach dem Abwaschen mit Petroleumäther aus Alkohol in perlmutterglänzenden, sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 86 bis 87° krystallisirte. Warum es so viel niedriger schmilzt, als das Piperylenbromid A. W. Hofmann's [2]), ist noch aufzuklären. Die mit Wasserdampf aus dem Paraffinbade abdestillirten Reactionsproducte gaben beim Versetzen mit Potasche eine dunkelrothe ölige Schicht, die mit Potasche getrocknet und fractionirt wurde. Die niederen Fractionen zwischen 82 und 87° bestanden hauptsächlich aus *Pentamethylenoxyd*, $C_5H_{10}O$, einer farblosen, leicht flüchtigen Flüssigkeit, vom Verfasser bereits früher [3]) beschrieben. Aus den Fractionen 132 bis 138° wurde ein *Pentenylalkohol*, $C_5H_{10}O$, isolirt, der bei 133 bis 136° siedet, die spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}8671$ und $d_0^{18,5} = 0{,}8533$ hat. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung und Bestimmung der Esterificationsgeschwindigkeit wurde der Alkohol als primär erkannt. Verfasser hält eine der beiden Formeln $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2OH$, oder $C_2H_5.CH:CH.CH_2OH$ für richtig [4]). Mit Brom vereinigt sich der ungesättigte Alkohol ungefähr in molekularer Menge. Sein *Essigsäureester*, $C_2H_3O_2.C_5H_9$, siedet bei 145 bis 146° und hat die spec. Gew. $d_0^0 = 0{,}8326$, $d_0^{19} = 0{,}8137$. Der Destillationsrückstand bestand vorzugsweise aus Glycolen; der zwischen 228 und 238° übergegangene Haupttheil lieferte bei weiterer Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck *Pentamethylenglycol* [5]), $C_5H_{10}(OH)_2$. Das daraus dargestellte *Bromid*, $C_5H_{10}Br_2$, ist eine farblose, bei 208 bis 214° siedende Flüssigkeit. Als Beweis, dafs das aus Pentamethylendiamin entstehende Glycol in der That Pentamethylenglycol enthält, führt der Verfasser an, dafs sowohl Perkin [6]) als auch er selbst bei

[1]) JB. f. 1892, S. 1467. — [2]) JB. f. 1881, S. 925; vergl. auch Magnanini, JB. f. 1886, S. 577. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 22, 389; Beilstein, 3. Aufl. 1, 309. — [4]) Auch für den Alkohol aus *Tetramethylendiamin* hält Verfasser die Formel $CH_3.CH:CH.CH_2OH$ für möglich. — [5]) JB. f. 1889, S. 758. — [6]) JB. f. 1893, S. 703.

der Einwirkung des Bromides $C_5H_{10}Br_2$ auf Natriummalonsäureester den Ester $C_{19}H_{32}O_3$ erhielten, der beim Verseifen und nach Abspaltung von $2CO_2$ *Azelaïnsäure*, $C_7H_{14}(CO_2H)_2$, gab, der die normale Constitution zugeschrieben wird. Neben dem Ester erhielt Verfasser noch eine krystallinische *Dicarbonsäure*, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$.

*O. H.*

Wl. Gulewitsch. Ueber Cadaverin und Cholin aus faulem Pferdefleisch [1]). — Verfasser untersuchte 130 g rohes *Cadaverin-Quecksilberchloriddoppelsalz*, von einem Centner gefaulten Pferdefleisches herrührend, näher. Besonders sollte festgestellt werden, ob aufser dem Doppelsalz von Bocklisch [2]) mit $4HgCl_2$ noch solche mit geringerem Quecksilbergehalte [3]) existiren. Durch oft wiederholtes Umkrystallisiren wurden die erst vorhandenen dunkelbraunen Prismen des Doppelsalzes in äufserst zerbrechliche, dünne, farblose Tafeln übergeführt. Sie sind nach der Formel $C_5H_{14}N_2$, $2HCl + 4HgCl_2$ zusammengesetzt. Eine Verbindung mit geringerem Quecksilbergehalte wurde nicht aufgefunden; jedoch nimmt die vorliegende schon beim Erwärmen auf 100° durch Verdampfen von Quecksilberchlorid fortwährend an Gewicht ab, was auf die Existenz von Verbindungen mit geringerem Sublimatgehalt hinweist; auch hält es Verfasser für möglich, dafs die ursprünglichen braunen Prismen mehr als $4HgCl_2$ enthielten. Das Doppelsalz schmilzt bei 214,5°; bei 21° lösen 100 Thle. Wasser 3,07 Thle. Salz. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_2$, $H_2PtCl_6$, krystallisirt in orangerothen Prismen; bei schnellem Erhitzen wird es von 195° an schwarz und schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Bei 21° lösen 100 Thle. Wasser 1,41 Thle. Salz. Das *Goldchloriddoppelsalz* krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in Tafeln, Blättchen oder Prismen und schmilzt bei 186 bis 188°. *Cadaverinpikrat* krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 221°. Die *Benzoylverbindung* des Cadaverins krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Nädelchen und schmilzt bei 130,5 bis 131,5°. — Beim Umkrystallisiren des Cadaverin-Quecksilberchlorides wurden kurze Prismen abgesondert, welche bei weiterer Reinigung sich als *Cholin-Quecksilberchlorid*, $C_5H_{14}NOCl + 6HgCl_2$, erwiesen. Es krystallisirt in farblosen, kurzen, meist kreuzförmig verwachsenen Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 243,5°; bei 19,5° lösen 100 Thle. Wasser 2,68 Thle. Salz. Aus der Quecksilberverbindung wurde das Platinchloriddoppelsalz be-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 287—305. — [2]) JB. f. 1887, S. 2229. — [3]) Vergl. Ladenburg, JB. f. 1886, S. 701, 703; f. 1887, S. 796.

reitet, und beim Umkrystallisiren des letzteren konnte eine kleine Menge eines gelben, krystallinischen Pulvers abgeschieden werden, dessen Platingehalt mit dem des *Muscarin-Platinchlorides*, $2 C_5H_{14}NO_2Cl, PtCl_4$, übereinstimmte. *O. H.*

M. van Breukeleveen. Ueber das Octomethylendiamin[1]. — Sebacinamid, nach Phookan und Krafft[2] bereitet, wurde mit einer alkalischen Lösung von unterbromigsaurem Natrium eine Stunde lang auf 30 bis 35° erwärmt und das Diamin auf bekannte Weise abgeschieden. Das *Octomethylendiamin*, $H_2N(CH_2)_8NH_2$, schmilzt bei 50 bis 52° und siedet bei 236 bis 240° (uncorr.). Es zieht sehr lebhaft Kohlensäure aus der Luft an und bildet ein krystallinisches *Chloroplatinat*, $C_8H_{16}(NH_3Cl)_2PtCl_4$, das sich über 230° zersetzt. *O. H.*

---

## Aminoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

L. Henry. Untersuchungen über die Verbindungen mit 1 At. Kohlenstoff. — Ueber die Alkylderivate des Amidomethylalkohols[3]. — Der *Amidomethylalkohol*, $H_2C(-OH,-NH_2)$, ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Nach der Gleichung: $H_2C{=}O + HNH_2 = H_2C(OH,-NH_2)$ sollte er bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methanal entstehen. Man erhält aber bei dieser Reaction Hexamethylentetramin, $(H_2C)_6N_4$, als Endproduct. Läfst man aber die Amid- und Imidbasen der aliphatischen Reihe von den allgemeinen Formeln $H_2NX$ und $HNX_2$ bei gewöhnlicher Temperatur auf Methanal in wässeriger Lösung einwirken, so erhält man nach den Gleichungen: $H_2C{=}O + H_2NX = H_2C(-OH,-NHX)$ und $H_2C{=}O + HNX_2 = H_2C(-OH,-NX_2)$ Mono- und Dialkylderivate des Amidomethylalkohols. Von denselben sind diejenigen Verbindungen, welche nur wenig Kohlenstoffatome enthaltende Radicale $C_nH_{2n+1}$, wie z. B. Methyl und Aethyl, enthalten, in Wasser löslich und werden mit Kaliumcarbonat aus ihren wässerigen Lösungen abgeschieden. Diejenigen Verbindungen aber, welche an Kohlenstoff reichere Radicale enthalten (von $C_3$ an), sind in Wasser nur schwer oder gar nicht löslich. Alle diese Verbindungen sind farblose, schwach lichtbrechende Flüssigkeiten, welche einen eigenthümlich stechenden Geruch besitzen, leichter als Wasser sind

---

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 34—35. — [2] JB. f. 1892, S. 1854. — [3] Belg. Acad. Bull. [3] 28, 355—378.

und sich im Allgemeinen nicht destilliren lassen. Durch festes Kalihydrat werden sie unter Wasserentziehung in Amine bezw. Methylendiamine übergeführt. Zu bemerken ist noch, dafs die Gegenwart der Reste NHX resp. $NX_2$ der Alkylamine die Reactionsfähigkeit der Hydroxylgruppe des ursprünglichen Methylalkohols sehr stark beeinflufst, denn während der Methylalkohol nicht fähig ist, mit Alkylamin oder Cyanwasserstoffsäure zu reagiren, geben diese Mono- und Dialkylderivate des Amidomethylalkohols mit mono- und disubstituirten Alkylaminen unter Wasserabspaltung ein mehr oder weniger substituirtes Methylendiamin, z. B. $H_2C(-OH, -NX_2) + HNX_2 = H_2C(-NX_2, -NX_2) + H_2O$, und mit Cyanwasserstoffsäure ebenfalls unter Wasserabspaltung nach der Gleichung: $H_2C(-OH, -NX_2) + HCN = NC-CH_2-NX_2 + H_2O$ alkylamidirtes Glycolsäurenitril. Dargestellt wurden folgende Derivate des Amidomethylalkohols: Der *Methylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -NH(CH_3)]$, wurde durch Einwirkung von Monomethylamin auf Methanal [1]) in wässeriger Lösung gewonnen. Er stellt eine farblose, etwas dickliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch dar, hat bei 11,6° das spec. Gew. 0,9524, bei 100° die Dampfdichte 2,16, wird durch festes Kalihydrat unter Wasserabspaltung in das bei 160° siedende *Methylmethylenamin*, $H_2C{=}N-CH_3$, übergeführt und giebt beim Behandeln mit Dibenzylamin die schön krystallisirende *Verbindung* $H_2C[-NH(CH_3), -N(CH_2-C_6H_5)_2]$. Der in analoger Weise durch Behandeln von Methanal mit Aethylamin in wässeriger Lösung dargestellte *Aethylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -NH(C_2H_5)]$, stellt ebenfalls eine farblose, etwas dickliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch dar, hat das spec. Gew. 0,9091 bei 11,6°, die Dampfdichte 2,04 bei 185° und wird durch festes Kalihydrat unter Wasserabspaltung in das bei 207 bis 208° siedende *Aethylmethylenamin*, $H_2C{=}N-C_2H_5$, übergeführt. Der *Propylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -NH(CH_2-CH_2-CH_3)]$, durch Einwirkung von Propylamin auf Methanal in wässeriger Lösung erhalten, ist eine farblose, stechend riechende, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit und hat das spec. Gew. 0,8993 bei 11,6°. Seine Dampfdichte wurde zu 2,70 bei 185° bestimmt. Der aus Isobutylamin und Methanal gewonnene *Isobutylamidomethylalkohol*, $H_2C[OH, -NH(C_4H_9)]$, erscheint als farblose, stechend riechende, in Wasser unlösliche

[1]) Zur Verwendung kam eine 40 proc. wässerige Methanallösung von Mercklin und Lösekann in Hannover. Von Methylamin, Dimethylamin und Aethylamin wurden 33 proc. wässerige Lösungen verwendet.

Flüssigkeit. Er hat das spec. Gew. 0,8651 bei 11,6° und bei 185° die Dampfdichte 2,42. Der *Isoamylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -NH(C_5H_{11})]$, entsteht bei der Einwirkung von Amylamin auf Methanal und zeigt ganz die gleichen Eigenschaften wie der Isobutylamidomethylalkohol. Er hat das spec. Gew. 0,8992 bei 11,6°. Der durch Einwirkung von Benzylamin auf Methanal in wässeriger Lösung erhaltene *Benzylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -NH(CH_2-C_6H_5)]$, bildet eine dicke, zähe, in Wasser unlösliche Masse, welche beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Aus Aether krystallisirt er in langen, bei 43° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit der gleichen Menge Benzylamin wird der Benzylamidomethylalkohol in das correspondirende *Methylendiamin*, $H_2C(NH-C_7H_7)_2$, übergeführt, welches ebenfalls krystallinisch erstarrt. Der bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Methanal in wässeriger Lösung entstehende *Dimethylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -N(CH_3)_2]$, wird durch Kaliumcarbonat aus der wässerigen Lösung anfangs als das Hydrat $H_2C[-OH, -N(CH_3)_2] + H_2O$, abgeschieden. Er erscheint als farblose, bewegliche, in Wasser lösliche, sehr stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8170 bei 11,6° und besitzt bei 100° eine Dampfdichte von 2,25. Er war selbst in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether nicht zum Erstarren zu bringen. Unter 751 mm Druck destillirt der Dimethylamidomethylalkohol bei 80 bis 83° über. Hiernach zersetzt er sich in der Hitze wieder in Methanal und Dimethylamin, wobei das letztere sich mit noch unzersetztem Dimethylamidomethylalkohol unter Wasserabspaltung zu *Tetramethylmethylendiamin* verbindet, welches bei 83 bis 85° siedet. Natrium verbindet sich mit dem Dimethylamidomethylalkohol zu der *Verbindung* $H_2C[-ONa, -N(CH_3)_2]$, welche ein weifses, mit gelblicher Flamme verbrennendes, in Wasser lösliches Pulver darstellt. Ebenso wie Dimethylamin wirkt auch festes Kalihydrat auf den Dimethylamidomethylalkohol unter Bildung von *Tetramethylmethylendiamin*, $H_2C[-N(CH_3)_2, -N(CH_3)_2]$, ein. Bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in 25 proc., wässeriger Lösung auf den Dimethylamidomethylalkohol entsteht die *Verbindung* $NC-CH_2-N(CH_3)_2$, welche eine auf dem Wasser schwimmende ölige Substanz darstellt. Der *Diäthylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -N(C_2H_5)_2]$, durch Behandeln von Methanal in wässeriger Lösung mit Diäthylamin gewonnen, bildet ebenso wie die eben beschriebene Dimethylverbindung eine farblose, bewegliche, stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8529 bei 11,6° und einer Dampfdichte von 3,25 bei 185°. Er wird durch Diäthylamin in das bei 168° siedende

*Tetraäthylmethylendiamin*, $H_2C[-N(C_2H_5)_2, -N(C_2H_5)_2]$, und durch Dipropylamin in das *gemischte Methylenamin*, $H_2C[-N(C_2H_5)_2, -N(C_3H_7)_2]$, übergeführt. Der durch Einwirkung von Dipropylamin auf Methanal entstehende *Dipropylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -N(C_3H_7)_2]$, stellt eine farblose, in Wasser so gut wie unlösliche Verbindung dar, welche nicht mehr so beweglich ist und auch nicht mehr so stechend riecht, wie die Dimethyl- und Diäthylverbindung. Er hat das spec. Gew. 0,8482 bei 11,6° und eine Dampfdichte von 3,71. Der in gleicher Weise durch Einwirkung von Diisobutylamin auf Methanal entstehende *Diisobutylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -N(C_4H_9)_2]$, erscheint als ziemlich dickliche, in Wasser unlösliche, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8524 bei 11,6°, welche sich mit Dibenzylamin unter Wasserabspaltung zu dem schwer krystallisirenden *Körper* $H_2C[-N(C_4H_9)_2, -N(C_7H_7)_2]$ vereinigt. Der durch Einwirkung von Diisoamylamin auf Methanal dargestellte, eine stechend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8236 bei 11,6° bildende *Diisoamylamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -N(C_5H_{11})_2]$, giebt mit Dibenzylamin die schön krystallisirende *Verbindung* $H_2C[-N(C_5H_{11})_2, -N(C_7H_7)_2]$. Der durch Einwirkung von Piperidin auf Methanal in wässeriger Lösung erhaltene *Amylenamidomethylalkohol*, $H_2C[-OH, -N{=}C_5H_{10}]$, ist eine farblose, mehr oder weniger dicke, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9091 bei 9,6°. Derselbe wurde durch Behandeln mit Piperidin in das bei 237 bis 238° siedende *Diamylenmethylendiamin*, $H_2C[-N{=}C_5H_{10}, -N{=}C_5H_{10}]$, übergeführt und giebt beim Behandeln mit Dibenzylamin die *Verbindung* $H_2C[-N{=}C_5H_{10}, -N(C_7H_7)_2]$, welche aus Methylalkohol in schönen, bei 101 bis 102° schmelzenden Prismen krystallisirt und beim Behandeln mit Dimethylamin das *gemischte Diamin*, $H_2C[-N{=}C_5H_{10}, -N(CH_3)_2]$, welches aber in der Wärme nicht beständig ist. Der endlich durch Einwirkung von Dibenzylamin auf Methanal in wässeriger Lösung dargestellte *Dibenzylamidomethylalkohol*, $H_2C[OH, -N(C_7H_7)_2]$, bildet eine zähe, dicke Flüssigkeit, die allmählich fest wird und aus Aether in grofsen, harten, bei 96° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Behandeln mit Dibenzylamin wird er unter Wasserabspaltung in das *Tetrabenzylmethylendiamin*, $H_2C[-N(C_7H_7)_2, -N(C_7H_7)_2]$, übergeführt, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol in der Kälte wenig löslich ist und aus Aether in grofsen Prismen krystallisirt. Im Allgemeinen haben die Disubstitutionsproducte des Amidomethylalkohols ein geringeres specifisches Gewicht als die Monosubstitutionsproducte desselben; auch nimmt das specifische

Gewicht ab im Verhältnifs, wie das Radical $C_nH_{2n+1}$ an Kohlenstoffgehalt zunimmt. *Wt.*

L. Henry. Ueber den Alkoholcharakter der Nitrilalkohole und Aminalkohole [1]. — Verfasser wies darauf hin, dafs die die Gruppe CN–C(OH)– enthaltenden *Nitrilalkohole* mit den mono- und disubstituirten Alkylaminen der aliphatischen Reihe, welche die Gruppe $H_2NX$ resp. $HNX_2$ enthalten, sehr leicht in Reaction treten. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter einer merkbaren Wärmeentwickelung. Es wird dabei Wasser abgespalten und die Hydroxylgruppe durch die Gruppe NHX bezw. $NX_2$ ersetzt. Das Product ist ein Alkylamin mit Nitrilfunction. Untersucht wurde die Einwirkung des vom Verfasser schon früher [2] beschriebenen, einzig möglichen, primären Nitrilalkohols, des Glycolsäurenitrils, $(CN)CH_2–OH$, ferner der secundären Nitrilalkohole $(CN)CH(OH)CH_3$, $(CN)CH(OH)CH_2CH_3$, $(CN)CH(OH)CH(CH_3)_2$, $(CN)CH(OH)C_6H_5$ und des tertiären Nitrilalkohols des Dimethylglycolsäurenitrils, $(CN)C(CH_3)_2OH$, auf die mono- und disubstituirten Amine der Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylreihe und auf das Piperidin. Mit Ausnahme der bei der Einwirkung der monosubstituirten Alkylamine auf das Glycolsäurenitril entstehenden Verbindungen lassen sich alle die hier entstehenden Körper destilliren. Der bei der Einwirkung von Piperidin auf das Dimethylglycolsäurenitril entstehende *Körper* $(CN)C(CH_3)_2–N=C_5H_{10}$ ist eine feste, campherartig riechende, gut krystallisirende Verbindung. Diese, die Hydroxylgruppe beeinflussende Wirkung der CN-Gruppe wird aber nur auf eine kurze Entfernung ausgeübt, sie verschwindet schon gänzlich, wenn zwischen die CN-Gruppe und die C–OH-Gruppe ein Kohlenstoffatom tritt. Mit dem primären Milchsäurenitril, $CN–CH_2–CH_2(OH)$, treten die mono- und disubstituirten Alkylamine nicht mehr in Reaction. Selbstverständlich reagiren die trisubstituirten Alkylamine nicht mit den Nitrilalkoholen. Im Weiteren wies Verfasser darauf hin, dafs die alkoholische Hydroxylgruppe, welche mit Cyanwasserstoffsäure im gewöhnlichen nicht reagirt, hierzu befähigt wird, wenn sie sich in der Nähe der Reste NHX bezw. $NX_2$ der aliphatischen Alkylamine befindet. Verfasser constatirte diese Reaction bei den Alkylderivaten des Amidomethylalkohols, $H_2C(–OH,–NH_2)$, welcher zwar selbst nicht bekannt ist, dessen

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 28, 257—261. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 19, 350; JB. f. 1890, S. 668 u. 1525.

Alkylderivate man aber leicht durch Behandeln von Methanal in wässeriger Lösung mit den mono- und disubstituirten Aminen erhält, wie z. B. $H_2C{=}O + HN(CH_3)_2 = H_2C[-OH, N(CH_3)_2]$. Bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf diese Verbindungen wird Wasser abgespalten und ein Nitrilamin gebildet. Z.B. $H_2C[-OH, -N(CH_3)_2] + HCN = (CN)CH_2-N(CH_3)_2 + H_2O$. Während die mono- und disubstituirten Alkylamine mit der alkoholischen Hydroxylgruppe nicht in Reaction treten, reagiren sie aber mit den Alkylderivaten des Amidomethylalkohols, wobei die Hydroxylgruppe durch die Reste $-NHX$ bezw. $-NX_2$ ersetzt wird, wie es z. B. die Gleichung: $H_2C[-OH, -N(CH_3)_2] + HN(CH_3)_2 = H_2C[-N(CH_3)_2, -N(CH_3)_2] + H_2O$ zeigt. *Wt.*

G. Nothnagel. Ueber Cholin und verwandte Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins [1]). — Von dem Cholin, das Verfasser synthetisch theils nach Bode aus Aethylenbromid und Trimethylamin, theils nach Wurtz aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin darstellt, werden das Bromid und das Jodid aus wasserfreiem Cholinhydroxyd mit HBr- bezw. HJ-Säure dargestellt. Durch Ueberschichten der alkoholischen Lösungen dieser Körper mit Aether werden sie in farblosen, aber am Licht sich schnell bräunenden, zerfliefslichen Nadeln erhalten. — *Acetylcholin* entsteht im Gegensatz zu der Angabe v. Baeyer's aus Cholinchlorid und Acetylchlorid erst bei 100°. Aus Cholinchlorid und Benzoylchlorid wurde ebenso das bisher noch nicht bekannte *Benzoylcholin* dargestellt und in Form seines bei 206° schmelzenden Platindoppelsalzes, $[ClN(CH_3)_3CH_2CH_2.O.COC_6H_5]_2PtCl_4$, analysirt. — Im Anschlufs an ältere Versuche von E. Schmidt wird sodann das Verhalten des Cholins gegen verschiedene Oxysäuren untersucht. Wie aus Cholin und Milchsäure das *Lactocholin* (Pt-Doppelsalz, $[ClN(CH_3)_3C_2H_4.O.COCH(CH_3)O.C_2H_4N(CH_3)_3Cl]PtCl_4 + H_2O$, Schmelzp. 220 bis 221°), so werden aus α-Oxyisobuttersäure und Oxyisovaleriansäure mit Cholin das *Oxyisobutyrocholin* und *Oxyvalerocholin* (Pt-Doppelsalze: Schmelzp. 221° bezw. 223 bis 224°) gewonnen. Dagegen reagiren nicht in diesem Sinne die Glycolsäure, Aethylenmilchsäure und Salicylsäure. — Versuche zur Destillation des Cholins ergaben im Widerspruch mit Angaben von E. M. Arndt und in Uebereinstimmung mit Wurtz die Nichtflüchtigkeit der Base. Das trockene Cholinhydroxyd zersetzt sich beim Destilliren in Trimethylamin und einen stechend riechenden, aldehydartigen Körper, welcher vielleicht Aethylenoxyd ist. Diese

[1]) Arch. Pharm. 232, 261—306.

beiden Producte scheinen sich allerdings in der Vorlage zum Theil wieder zu Cholin zu vereinigen, welches mittelst seines Chloroplatinats nachweisbar war. — Der weitere Theil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und den Eigenschaften der verschiedenen als Muscarin bezeichneten Präparate. Nach den Vorschriften von Schmiedeberg und Harnack wurde zunächst aus Cholin *synthetisches Muscarin* dargestellt. Durch Eindampfen von Cholinplatinchlorid mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) wurde ein Gemisch zweier Platindoppelsalze, Octaëder und federbartartige Krystalle, erhalten, die durch Auslesen getrennt wurden. Die ersteren waren das *Muscarinplatinchlorid*, $[ClN(CH_3)_3CH_2CH(OH)_2]_2PtCl_4 + 2H_2O$, die letzteren erwiesen sich als *Cholinnitritplatinchlorid*, $[ClN(CH_3)_3CH_2CH_2.ONO]_2PtCl_4 + H_2O$, was durch die Analysen sowie durch das Eintreten der Liebermann'schen Nitrosoreaction belegt wird. Dieselben Producte entstehen in geringer Menge aus Cholinplatinchlorid mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,18), wobei indessen als Hauptproduct ein prächtig krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten wird, über dessen Structur weitere Untersuchungen erst Aufschluſs liefern sollen. Dem synthetischen Cholinmuscarin ist chemisch sehr ähnlich das *natürliche Muscarin*. Verfasser hat das aus mehreren Centnern Fliegenpilzen (*Agaricus muscarius* L.) in Form von Quecksilberjodidverbindungen analysirte Basengemenge (350 g) auf Muscarin verarbeitet. Durch Ueberführung in die Platindoppelsalze erhielt er dabei zunächst ein Gemenge von Cholin und Muscarin, aus dem er schlieſslich nur 0,5 g reines Muscarinplatinchlorid isoliren konnte. Zur Aufklärung der Constitution des Muscarins (aus Cholin) hat Verfasser Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf das Muscarinchlorid einwirken lassen. Beide Reagentien wirken nur wasserentziehend. Der entstehende, in Form seines Chloroplatinates analysirte Körper hat vielleicht die Structur $[OHN(CH_3)_3CH_2CH(OH)]_2O$, ist jedenfalls nicht identisch mit dem von Berlinerblau und neuerdings von E. Fischer aus Acetaltrimethylammoniumchlorid hergestellten Betaïnaldehyd, $OHN(CH_3)_3CH_2CHO$. Letzterer reagirt im Gegensatz zum Muscarin mit Phenylhydrazin; es ist indessen Verfasser nicht gelungen, das Phenylhydrazon des Betaïnaldehyds in krystallinische Form zu bringen, ebensowenig wie das entsprechende Oxim. Schlieſslich hat Verfasser nach dem Bode'schen Verfahren aus dem Anlagerungsproduct von ClOH an Neurin das sogenannte *Isomuscarin*, $OHN(CH_3)_3CH(OH).CH_2(OH)$, bereitet. Die von H. Meyer ausgeführte vergleichende physiologische Untersuchung

dieser verschiedenen Präparate hat zunächst für das natürliche und das aus Cholin gewonnene Muscarin trotz der chemischen Aehnlichkeit physiologisch erhebliche Differenzen in der Wirkungsweise ergeben: Im Gegensatz zum natürlichen übt das Cholinmuscarin auf die intramusculären Nervenendigungen eine lähmende Wirkung aus; ein bis zwei Tropfen einer 1 proc. Lösung bewirken aufserdem in der Vogelpupille maximale Myose. Wieder anders ist die Wirkung des nach Berlinerblau hergestellten Präparats und des Bode'schen Isomuscarins. *Schr.*

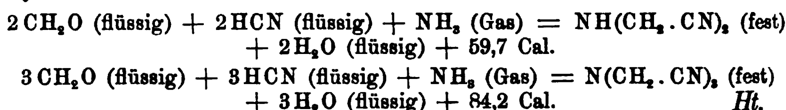
F. Stohmann und H. Langbein. Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminsäuren und Nitrile [1]). — In der ausführlichen Abhandlung werden die thermischen Vorgänge bei der Bildung der Glycolaminsäuren und der Nitrile dieser Säuren besprochen. *Glycocoll*, *Diglycolaminsäure und Triglycolaminsäure* unterscheiden sich durch die Reaction — $H + CH_2 . CO_2H$ von einander. Aus der Verbrennungswärme dieser Säuren ergiebt sich, dafs durch Ersatz eines an Stickstoff gebundenen H-Atomes durch die Gruppe $CH_2 . CO_2H$ der Wärmewerth durchschnittlich um 162,7 Cal. erhöht wird. Verfasser knüpft hier theoretische Betrachtungen an, aus denen u. A. hervorgeht, dafs ein H-Atom, welches in N-Bindung tritt, eine weit geringere Vermehrung des Energiezuwachses bedingt, als wenn ein H-Atom in C-Bindung tritt. Im ersteren Falle ist der thermische Werth 27,4, im letzteren 16,6 Cal. Für die Nitrile der Di- und Triglycolaminsäuren, welche schön krystallisirende Körper sind, fanden Verfasser folgende Wärmewerthe:

| | Wärmewerth | Bildungswärme |
|---|---|---|
| Diglycolaminsäurenitril, $C_4H_5N_3$ . . . | 590,8 Cal. | — 42,3 Cal. |
| Triglycolaminsäurenitril, $C_6H_6N_4$ . . | 846,2 „ | — 75,2 „ |

Sie besitzen also eine hohe endotherme Bildungswärme. Der Ersatz einer $CO_2H$-Gruppe durch eine CN-Gruppe bedingt in diesen Säuren einen Energiezuwachs von 96,3 Cal. Die Nitrile enthalten vermöge ihrer endothermen Bildung so viel Energie, dafs sie ohne Zukommen fremder Energie nicht nur die im freien Ammoniak und in der freien Säure enthaltene Gesammtenergie liefern können, sondern es gestaltet sich der Procefs noch exotherm unter Abgabe einer grofsen Energiemenge, wenn man die Säuren und das Ammoniak nicht im freien Zustande austreten, sondern sie sich zu Ammoniumsalzen vereinen läfst. Für die Bildung der

[1]) Ber. math.-phys. Cl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 1894, S. 49—72; J. pr. Chem. [2] 49, 483—501.

Glycolaminsäurenitrile durch Einwirkung von Formaldehyd auf Cyanwasserstoff und Ammoniak berechnen Verfasser:



$$2\,CH_2O\ (\text{flüssig}) + 2\,HCN\ (\text{flüssig}) + NH_3\ (\text{Gas}) = NH(CH_2.CN)_2\ (\text{fest}) + 2\,H_2O\ (\text{flüssig}) + 59{,}7\ \text{Cal.}$$

$$3\,CH_2O\ (\text{flüssig}) + 3\,HCN\ (\text{flüssig}) + NH_3\ (\text{Gas}) = N(CH_2.CN)_3\ (\text{fest}) + 3\,H_2O\ (\text{flüssig}) + 84{,}2\ \text{Cal.}$$

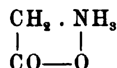
*Ht.*

C. Paal. Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf organische Aminosäuren [1]. — Verfasser fand, dafs die Einwirkung des Phenylisocyanats auf Aminosäuren sich leicht und mit quantitativer Ausbeute vollzieht, wenn man an Stelle der freien Säuren ihre Natrium- oder Kaliumsalze in wässeriger Lösung verwendet. Zur Darstellung der so entstehenden Phenylureïdosäuren werden äquimolekulare Mengen der betreffenden Aminosäuren und von festem Aetznatron in Wasser (auf 1 Thl. Säure etwa 8 bis 10 Thle. Wasser) gelöst, darauf die berechnete Menge Phenylisocyanat (1 Mol.) hinzugegeben, bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches geschüttelt und nach beendigter Reaction die Ureïdosäure aus der klaren Salzlösung vermittelst verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die auf diese Weise durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Glycocoll gewonnene *Phenylureïdoessigsäure*, $C_6H_5NHCONHCH_2COOH$, krystallisirt in prächtigen, decimeterlangen, theils büschelförmig, theils concentrisch gruppirten, bei 195° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser mäfsig löslichen Spiefsen. Sie löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, mäfsig in heifsem Essigäther und Alkohol, fast gar nicht in Aether, Chloroform und Benzol. Das *Baryumsalz* wird in weifsen, radialfaserigen Halbkugeln, das *Zinksalz* in derselben Form und das *Silbersalz*, $C_9H_9N_2O_3Ag$, in Form von sternförmig gruppirten, weifsen, in heifsem Wasser nur wenig löslichen Nädelchen erhalten. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Aluminiumsulfat einen weifsen, flockigen, mit Kupfersulfat einen blaugrünen, amorphen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag, mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid keine Fällungen. Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellte *Aethyläther*, $C_9H_9N_2O_3(C_2H_5)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, langen, dünnen, bei 114° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol, Essigäther und Chloroform leicht, in Benzol mäfsig, in heifsem Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Prismen. Die schon von Kühn [2]) beschriebene, aus Phenylcyanat und α-Alanin erhaltene *α-Phenyl-*

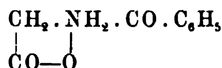
[1]) Ber. 27, 974—979. — [2]) Ber. 17, 2880; JB. f. 1884, S. 503.

*ureïdopropionsäure*, $C_6H_5NHCONHCH(CH_3)COOH$, bildet bei 168° schmelzende, schöne, glänzende Blätter oder Nadeln. Aus Phenylcyanat und Anthranilsäure wird die *o-Phenylureïdobenzoësäure*, $C_6H_5NHCONHC_6H_4COOH$, in büschelförmig gruppirten, farblosen, bei 181° schmelzenden, in Wasser nicht, in Chloroform und Benzol sehr schwer, in heifsem Alkohol, Essigäther und Eisessig ziemlich leicht löslichen Nadeln gewonnen. Die wässerige Lösung ihres Ammoniumsalzes giebt mit Baryum und Magnesiumsalzen keine Fällungen, mit Zink- und Bleisalzen weifse, flockige Niederschläge, mit Kupferacetat eine blaugrüne, flockige Fällung und mit Silbernitrat das *Silbersalz*, $C_{14}H_{11}N_2O_3Ag$, in Gestalt eines weifsen, dichten, in Wasser unlöslichen, sehr lichtbeständigen Niederschlages. Bei dem Versuch, die o-Phenylureïdobenzoësäure in Alkohol suspendirt mit Salzsäuregas zu ätherificiren, wurde als Hauptproduct das schon von M. Busch [1]) und auch von Paal und Weil [2]) beschriebene *3(n)-Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2O_2$, erhalten, welches bei 272° schmilzt, in alkalischer Lösung eine schöne blaue Fluorescenz zeigt und auch beim Eindampfen der Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak entsteht. Neben diesem Chinazolinderivat wurde noch eine geringe Menge eines in weifsen, bei 144° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirenden Körpers erhalten, welcher wahrscheinlich den *o-Phenylureïdobenzoësäure-Aethyläther* darstellt. Die ebenfalls schon von Kühn (l. c.) beschriebene, aus Phenylcyanat und m-Amidobenzoësäure dargestellte *m-Phenylureïdobenzoësäure*, $C_6H_5NHCONHC_6H_4COOH$, bildet in Alkohol ziemlich schwer lösliche, bei 264° schmelzende, weifse, verfilzte Nadeln. *Wt.*

Joji Sakurai. Constitution des Glycocolls und seiner Derivate [3]). — Das Glycocoll ist bekanntlich nach den Untersuchungen von Erlenmeyer und Siegl als ein inneres Ammoniumsalz,



anzusehen. Eine ähnliche geschlossene Kette mufs nicht nur im Sarkosin und Betain, sondern auch in der Hippursäure,

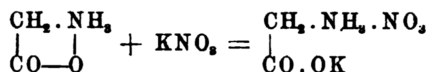


angenommen werden. Es läfst sich nämlich, ebensowenig wie bei den Amidosäuren, ein Säurechlorid derselben darstellen. Die

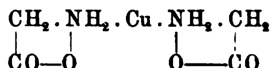
---

[1]) Ber. 25, 2853; JB. f. 1892, S. 1244 f. — [2]) Ber. 27, 34. — [3]) Chem. News 69, 237—238.

Bildung der Metallderivate des Glycocolls mit Säuren und Salzen findet unter Ringöffnung statt:



Auch die Bildung der Metallderivate des Glycocolls wird durch die Ammoniumformel am besten erklärt. Sie sind den entsprechenden Metallammoniumverbindungen analog zusammengesetzt, z. B.



Für die Diglycolamidosäure und Triglycolamidosäure stellt Verfasser die folgenden Formeln auf:



Diese Säuren verhalten sich gegen Alkalien und alkalische Erden ein-, bezw. zweibasisch und nur gegen solche Metalle zwei-, bezw. dreibasisch, die, wie Silber und Kupfer, Ammoniumderivate bilden. — Man mufs nach Verfasser annehmen, dafs alle Amidosäuren ähnlich dem Glycocoll constituirt sind. *Ht.*

James Walker. Notiz über die Constitution des Glycocolls [1]). — Im Zusammenhang mit der vorstehenden Mittheilung von Sakurai bespricht Verfasser das physikalisch-chemische Verhalten des Glycocolls und seiner Derivate, welches mit der geschlossenen Formel desselben nicht gut vereinbar ist. Durch Gefrierpunktsbestimmungen der Glycocolllösungen kann die einfache Formel desselben, $C_2H_5NO_2$, als bewiesen angesehen werden. In saurer Lösung verhält sich das Glycocoll, dessen elektrische Leitfähigkeit in wässeriger Lösung eine sehr geringe ist, wie eine Base von der Stärke des Thiazols und folglich mufs die Lösung Hydroxylionen enthalten, die aus einem Hydrat, $OH.NH_3.CH_2.CO_2H$, entstammen. Die Bildung eines solchen Hydrats läfst sich sowohl aus der offenen wie aus der geschlossenen Glycocollformel erklären. Wenn also bei Glycocoll selbst keine bestimmten Schlüsse in dieser Hinsicht gezogen werden können, mufs in verschiedenen Derivaten desselben eine offene Kette angenommen werden, so bei Phenylglycocoll, welches eine gröfsere Leitfähigkeit als Essigsäure besitzt (K = 0,0041) und also eine freie Carboxylgruppe enthalten mufs. Dasselbe gilt dann auch für die Hippur-

[1]) Chem. News 69, 238—239.

(K = 0,022) und die Acetursäure. Auch die Amidobenzoësäuren, welche eine kleinere Dissociationsconstante als die Essigsäure, eine viel gröfsere aber als das Glycocoll besitzen, enthalten sehr wahrscheinlich die Carboxylgruppe. Die Analogie führt dazu, auch das Glycocoll nicht als Ammoniumsalz, sondern als Amidosäure, $NH_2.CH_2.CO_2H$, anzusehen. *Ht.*

W. Paulmann. Beiträge zur Kenntnifs des Sarkosins [1]). — Die Darstellung gröfserer Mengen von *Sarkosin*, $CH_2(NHCH_3)COOH$, geschieht am besten aus Caffeïn in der Weise, dafs 1 kg Caffeïn und 5 kg Baryumhydroxyd mit wenig Wasser unter Einleiten von gespannten Wasserdämpfen erhitzt werden, wobei das entweichende Ammoniak und Methylamin in verdünnter Salzsäure aufgefangen werden. Sobald die starke Ammoniak- und Methylaminentwickelung aufhört, wird die Flüssigkeit von dem Niederschlag getrennt und die Lösung bis zur völligen Zersetzung des Caffeïns noch weiter gekocht. Die von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung wird eingedampft, wobei die Hauptmenge des überschüssigen Baryumhydroxyds auskrystallisirt, und der Rest desselben wird vorsichtig mit Schwefelsäure ausgefällt. Das klare barytfreie Filtrat wird dann bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und danach mit rauchender Salzsäure versetzt, wobei die Hauptmenge des gebildeten Sarkosins sich als salzsaures Salz ausscheidet, welches durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird. Aus der Mutterlauge wird dann durch weiteres Eindampfen und Versetzen mit rauchender Salzsäure eine weitere Menge von salzsaurem Sarkosin gewonnen. Die schliefslich restirende zähe Masse wird der Dialyse unterworfen und aus der so noch gewonnenen klaren Flüssigkeit durch Eindampfen und erneutes Versetzen mit rauchender Salzsäure der Rest des Sarkosins als salzsaures Salz gewonnen. Das *salzsaure Sarkosin*, $C_3H_7NO_2.HCl$, wurde, auf diese Weise dargestellt, in langen, farblosen, undurchsichtigen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol von 90 Proc. schwer, in absolutem Alkohol und Aether fast nicht löslichen, bei 168 bis 170° schmelzenden Nadeln erhalten und erwies sich als völlig identisch mit der von Rosengarten und Strecker [2]) beschriebenen Verbindung. Der Gehalt desselben an Salzsäure kann quantitativ durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bestimmt werden. Durch Eindampfen der mit Alkali neutralisirten Lösung des salzsauren Salzes und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhält man das freie *Sarkosin*, $CH_2(NHCH_3)COOH$, in grofsen, gut aus-

[1]) Arch. Pharm. 232, 601—639. — [2]) Ann. Chem. 157, 1.

gebildeten, rhombischen, bei 201 bis 202° schmelzenden Säulen, wie Volhard[1]) sie schon beschrieben. Das *bromwasserstoffsaure Sarkosin*, $C_3H_7NO_2.HBr$, krystallisirt theils in langen, weifsen Nadeln, theils in treppenförmig angeordneten, aus kleinen Würfeln bestehenden, dem Kochsalz ähnlichen, bei 186 bis 187° schmelzenden Krystallen. *Das jodwasserstoffsaure Sarkosin*, $C_3H_7NO_2.HJ$, bildet lange, bei 152° schmelzende Nadeln. Das schon von Liebig[2]) und von Schultzen[3]) dargestellte *schwefelsaure Sarkosin*, $(C_3H_7NO_2)_2.H_2SO_4.H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Tafeln. Ein einheitliches oxalsaures Salz des Sarkosins konnte nicht erhalten werden. Auch Sarkosin-Silber darzustellen, gelang nicht. Dagegen wurde ein *Sarkosin-Nickel*, $[CH_2(NHCH_3)COO]_2Ni.2H_2O$, in gut ausgebildeten, tafelförmigen, rhombischen, hellgrün gefärbten, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Sarkosin-Zink*, $[CH_2(CHCH_3)COO]_2Zn.2H_2O$, krystallisirt entweder in kleinen, farblosen Nadeln oder in farblosen, rhombischen, in Wasser leicht löslichen Tafeln. Ein Sarkosin-Baryum und ein Sarkosin-Blei darzustellen, gelang nicht, und es ergiebt sich hieraus, dafs das Sarkosin sowohl in seinen Verbindungen mit Säuren, als auch mit Metallen nicht mehr die stark basischen und zugleich sauren Eigenschaften besitzt, wie das Glycocoll. Die Reactionsfähigkeit des Sarkosins, im Vergleich zu dem Glycocoll, ist auch in Bezug auf die Aetherbildung stark vermindert, da es weder gelang, den Sarkosin-Methyläther, noch den Sarkosin-Aethyläther zu gewinnen. Beim Erhitzen von Sarkosin mit Jodmethyl und Methylalkohol wird nur *Betaïn*, dagegen beim Erhitzen des Sarkosins mit Jodmethyl, ohne Zusatz von Methylalkohol, neben Betaïn auch *Betaïn-Methyläther* gebildet. Das *Betaïngoldchloridsalz* schmilzt bei 220 bis 221°, während das *Goldsalz des Betaïn-Methyläthers* bei 98° schmilzt. Bei der Oxydation des salzsauren Sarkosins mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehen, wie schon Mylius[4]) gefunden, salpetrige Säure, Kohlensäure, Methylamin, wenig Ammoniak und geringe Spuren von Salpetersäure, während bei seiner Oxydation in alkalischer Lösung viel Ammoniak, Methylamin, Oxalsäure und Kohlensäure, dagegen sehr wenig salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet werden. Bei der trockenen Destillation des salzsauren Sarkosins bilden sich, abgesehen von einer reichlichen Abscheidung von Kohle, welche bei der trockenen Destillation des freien Sarkosins nach Mylius (l. c.) nicht eintritt, sowie auch

[1]) Ann. Chem. 123, 261. — [2]) Daselbst 62, 314. — [3]) Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 616. — [4]) Ber. 17, 286; JB. f. 1884, S. 1095 f.

von der Abspaltung von Wasser und Chlorwasserstoff, Sarkosinanhydrid, viel Ammoniak und wenig Methylamin. Das Auftreten von Dimethylamin, welches Mylius (l. c.) bei der trockenen Destillation des freien Sarkosins nachgewiesen, wurde hier nicht beobachtet. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird das Sarkosin in *Nitroso-Sarkosin*, $CH_2[N(NO)CH_3]COOH$, übergeführt, welches aber nur als stark saure, ölige Flüssigkeit erhalten wurde, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Das aus demselben dargestellte *Nitroso-Sarkosin-Calcium*, $(CH_2[N(NO)CH_3]COO)_2Ca$, bildet lange, dicke, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Nitroso-Sarkosin-Kupfer*, $(CH_2[N(NO)CH_3]COO)_2Cu . 2H_2O$, krystallisirt in schön ausgebildeten, blauen, rhombischen Prismen. Das *Nitroso-Sarkosin-Nickel*, $(CH_2[N(NO)CH_3]COO)_2Ni$, erhält man in langen, hellgrünen, federbartartigen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Krystallen. Das *Nitroso-Sarkosin-Silber*, $CH_2[N(NO)CH_3]COOAg$, bildet etwa 5 mm lange, weiche, seideglänzende, weiſse Nadeln. Ein Goldchlorid-Chlorwasserstoffsalz bezw. ein Platinchlorid-Chlorwasserstoffsalz des Nitroso-Sarkosins darzustellen, gelang nicht. Bei der Reduction des Nitroso-Sarkosins mit Zinnchlorür bezw. Wasserstoff in statu nascendi bezw. Zinkstaub und Essigsäure, konnte die Bildung weder von Hydrazinen, noch von Hydroxylamin, noch von Methylhydrazinessigsäure nachgewiesen werden, wenn auch bei der Reduction des Nitroso-Sarkosins mit Zink und Eisessig ein reducirend wirkender Körper entstand, dessen Isolirung aber nicht gelang. Bei der Behandlung des salzsauren Sarkosins mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure tritt eine Nitrogruppe in das Molekül des Sarkosins ein und dieses so gebildete *Nitro-Sarkosin* trägt den Charakter einer einbasischen Säure. Es stellt ein krystallinisches, schwach gelblich gefärbtes, hygroskopisches, bei 164 bis 168° schmelzendes Pulver dar und giebt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat das *Nitro-Sarkosin-Silber*, $CH_2[N(NO_2)CH_3]COOAg$. Während die Einführung des Benzoësäureradicals in das Sarkosin beim Behandeln desselben mit Benzoylchlorid nicht gelang, wurde bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Sarkosin eine *Verbindung* $CH_2[N(CH_3)C_6H_5CO]COOH$ in Gestalt einer farblosen, öligen, nicht krystallinisch erstarrenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Masse erhalten, welche wohl als *Benzoyl-Sarkosin (Methylhippursäure)* anzusprechen sein dürfte. Beim sechsstündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (6 g) und Benzol (25 g) verwandelt das Sarkosin (4 g) sich in das *Acetyl-Sarkosin (Methylacetursäure)*, $CH_2[N(CH_3)CH_3CO]COOH$,

welches ein rein weifses, in Wasser leicht, in Alkohol noch leichter lösliches, bei 134 bis 135° schmelzendes Krystallmehl darstellt und nicht mehr die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, wohl aber mit Basen. Das *methylacetursaure Kupfer*, $(CH_2[N(CH_3)CH_3CO]COO)_2Cu.H_2O$, bildet ein blaugrünes Pulver und das *methylacetursaure Silber*, $CH_2[N(CH_3)CH_3CO]COOAg$, wurde in Krystalldrüsen erhalten, die aus mehreren, dicken, einzelnen Nadeln bestanden. Bei der Einwirkung von Cyanamid auf Nitroso-Sarkosin wurde kein Nitroso-Kreatin erhalten, sondern die Nitrosogruppe wurde eliminirt und direct *Kreatin* gebildet, wie Strecker[1]) und Volhard[2]) es schon aus Cyanamid und Sarkosin gewonnen hatten. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs sich durch Einwirkung von Sarkosin auf kohlensaures Guanidin thatsächlich *Kreatin* bildet, dafs jedoch, entsprechend den Angaben von Horbaczewski[3]), hierbei auch *Kreatinin* als intermediäres Product auftritt. *Wt.*

Ernst Klebs. Ueber Diamidopropionsäure[4]). — Unter den Zersetzungsproducten der Eiweifskörper befinden sich auch Diamidofettsäuren, wie Lysin (Diamidocapronsäure ?) und Ornithin (Diamidovaleriansäure). Auf synthetischem Wege war bisher kein Glied dieser Reihe von Verbindungen dargestellt worden. Verfasser stellte zunächst Versuche zur Synthese der Diamidoessigsäure an, welche aber nicht von Erfolg begleitet waren. Dagegen wurde die *α-β-Diamidopropionsäure* leicht erhalten und zwar durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibrompropionsäure aus Allylalkoholdibromid. Die Säure wurde mit stark concentrirter Ammoniaklösung in Glasröhren auf 100 bis 110° erhitzt. Aus der von Ammoniak durch Verdunsten befreiten Lösung wurde eine reichliche Krystallisation von dem *Hydrobromid der Diamidopropionsäure*, $C_2H_3(NH_2)_2.CO_2H, HBr$, erhalten. Eine entsprechende Zusammensetzung besitzt das Hydrochlorid. Durch Behandlung dieses Salzes mit Silberoxyd und Entsilbern der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im Vacuum wurde die freie *Diamidopropionsäure*, $CH_2(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$, in Form eines Syrups erhalten, welcher im evacuirten Exsiccator zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Säure ist sehr hygroskopisch, weshalb ein scharfer Schmelzpunkt derselben nicht bestimmt werden konnte. Sie beginnt bei 97° zu schmelzen. In Alkohol und Aether ist die Diamidopropionsäure ganz unlöslich. Beim Erhitzen

---

1) JB. f. 1868, S. 686. — 2) JB. f. 1869, S. 318. — 3) JB. d. Thierchemie 1885, S. 86. — 4) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 301—337.

mit Salzsäure auf 140° wird sie nicht zersetzt. Gegenüber den Alkaloidreagentien zeigt sie ein den organischen Basen ähnliches Verhalten. Von Metallsalzen der Diamidopropionsäure wurden dargestellt: das *Kupfersalz*, $[C_2H_3(NH_2)_2CO_2]Cu + 4H_2O$, und das *Quecksilbersalz*, $[C_2H_3(NH_2)_2CO_2]Hg_2 + 4H_2O$. Beide Salze reagiren alkalisch. Das *Sulfat* besitzt die Zusammensetzung $[C_2H_3(NH_2)_2CO_2H], 2H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Aufserdem wurden noch das Nitrat, Acetat, Oxalat, Pikrat und Chlorplatinat der Diamidopropionsäure dargestellt. Die *Dibenzoyldiamidopropionsäure*, $C_2H_3(NH.C_7H_5O)_2.CO_2H$, welcher die Ornithursäure entspricht, schmilzt bei 195 bis 197°. Durch salpetrige Säure wird die Diamidopropionsäure in Glycerinsäure übergeführt. — Am Schlufs der Abhandlung giebt Verfasser eine Zusammenstellung der bisher über Diamidofettsäuren bekannten Ergebnisse. *Ht.*

Rudolph Cohn. Zur Kenntnifs des bei der Pankreasverdauung entstehenden Leucins [1]. — Bei einer Untersuchung der durch Einwirkung des Pankreas auf Fibrin entstehenden Verdauungsproducte machte Verfasser die Beobachtung, dafs die Eigenschaften des dabei erhaltenen Leucins in manchen Punkten von denjenigen, wie sie gewöhnlich für das Pankreasverdauungsleucin angegeben werden, abwichen. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Product schmeckt bitter und schmilzt scharf bei 275 bis 276°, während Pankreasleucin bei 170° schmelzen soll. Das Kupfersalz besitzt die Zusammensetzung $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$. Es wird in Form mikroskopischer Krystallbüschel erhalten, wenn man zu einer 3proc. Leucinlösung die molekulare Menge Natronlauge und dann Kupfersulfat zusetzt. Das vom Verfasser erhaltene Leucin stimmt in Bezug auf den Schmelzpunkt mit dem inactiven Leucin überein, ist aber mit diesem nicht identisch. Es erwies sich nämlich als optisch activ und zwar in wässeriger Lösung schwach linksdrehend. Auch die Löslichkeit ist gröfser, als die des inactiven Leucins und bei Einwirkung von Penicillium glaucum wird es vollständig zersetzt. Verfasser nimmt an, dafs eine besondere Modification des Pankreasleucins vorliegt, wie auch Nencki [2] eine solche unter speciellen Verdauungsumständen erhalten hat, und es scheint ihm wahrscheinlich, dafs bei der Pankreasverdauung nicht ein einziges Leucin, sondern eine Reihe von solchen entstehen kann. *Ht.*

E. Fleurent. Beitrag zum Studium einiger Amidosäuren, welche bei der Spaltung vegetabilischer Eiweifskörper erhalten

[1]) Ber. 27, 2727—2732. — [2]) J. pr. Chem. [2] 15, 390.

werden [1]). — Bei der Zersetzung der *Asparaginsäure* durch Barytwasser bei hoher Temperatur und erhöhtem Drucke wurden erhalten: Ammoniak, Oxalsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure. Bei gleicher Behandlung der *Glutaminsäure* entstand nur wenig Ammoniak, weder Kohlensäure noch Oxalsäure. Diese neue Art der Spaltung berechtigt zu dem Schlusse, dafs sie auch eintreten wird, wenn man Eiweifskörper, welche diese Amidosäuren bei der Spaltung liefern, unter dieselben Bedingungen bringt. *Ld.*

A. Menozzi und G. Appiani. Ueber einige Derivate der Glutaminsäure. Pyroglutaminsäuren und Pyroglutamide [2]). — Die gewöhnliche, *rechtsdrehende Glutaminsäure* zeigt in wässeriger Lösung einen Drehungswinkel $[\alpha] = +12{,}5^0$ und geht beim Erhitzen mit Baryt auf 160 bis 170° in *inactive Glutaminsäure* über. Für sich oder mit Alkohol auf 150 bis 180° erhitzt liefert sie unter Wasserverlust Pyroglutaminsäure. Je nachdem die Säure mit Silbercarbonat oder eine neutrale Lösung derselben mit Silbernitrat behandelt wird, resultirt das Salz $C_5H_8NO_4Ag$ bezw. $C_5H_7NO_4Ag_2$. Mit Jodäthyl geben diese Salze die entsprechenden Aethylester. Der Monoäthylester schmilzt bei 165°, der Diäthylester ist flüssig und in Wasser löslich. Durch Erhitzen der Pyroglutaminsäure auf 180 bis 190° erhielt Haitinger die *gewöhnliche Pyroglutaminsäure*, welche inactiv ist. Verfasser haben gefunden, dafs bei niedriger Temperatur (150 bis 160°) eine isomere, *linksdrehende Pyroglutaminsäure* ($[\alpha] = -7{,}21^0$) entsteht, die grofse trimetrische Krystalle vom Schmelzp. 162° bildet und in Wasser leichter löslich als die gewöhnliche Pyroglutaminsäure ist. Beim Erhitzen auf 180° geht sie in diese über und bildet also ein Zwischenglied bei dem Uebergang der gewöhnlichen Glutaminsäure in inactive Pyroglutaminsäure. Durch Kochen mit Barytlösung oder mit Salzsäure wird die linksdrehende Pyroglutaminsäure wieder in gewöhnliche (rechtsdrehende) Glutaminsäure verwandelt. Die von den Verfassern früher als actives Glutimid beschriebene Verbindung ist das *Amid der linksdrehenden Pyroglutaminsäure*:



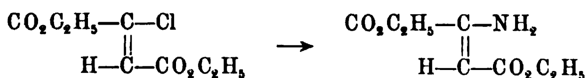

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 165°. Mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° erhitzt, geht es in inactives Pyroglutamid (Habermann's Glutimid) über, während Alkalien beim Kochen Salze der gewöhnlichen Glutaminsäure

[1]) Compt. rend. **119**, 231—233. — [2]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 370—390.

liefern. Die inactive Glutaminsäure, welche der Traubensäure entspricht, giebt beim Umkrystallisiren aus Wasser hemiëdrische Krystalle der beiden optisch activen Formen. Leichter wird die *linksdrehende Glutaminsäure* jedoch durch Culturen von Penicillium glaucum in einer Lösung der inactiven Säure erhalten. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha] = -12{,}9^{0}$. In derselben Weise wie die gewöhnliche Glutaminsäure wird sie in *rechtsdrehende Pyroglutaminsäure und rechtsdrehendes Pyroglutamid* übergeführt. Die optisch entgegengesetzten Pyroglutaminsäuren verbinden sich zu inactiver Pyroglutaminsäure. *Ht.*

A. Menozzi und G. Appiani. Inactive Glutaminsäure und Derivate [1]). — Die Abhandlung enthält wesentlich eine übersichtliche Zusammenstellung der von den Verfassern erkannten Beziehungen zwischen der inactiven Glutaminsäure, der inactiven Pyroglutaminsäure und des inactiven Pyroglutamids zu einander und den entsprechenden activen Verbindungen. Die Amidogruppe in der Glutaminsäure befindet sich in $\alpha$-Stellung zu der einen, in $\gamma$-Stellung zu der anderen Carboxylgruppe. Die Wasserabspaltung, bei der Bildung der Pyroglutaminsäure, findet nach den Verfassern in der $\gamma$-Stellung statt. Der Ring wird beim Erwärmen mit Wasser nicht geöffnet, wohl aber beim Erwärmen mit Baryt oder Salzsäure. *Ht.*

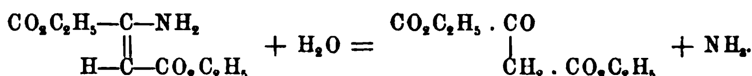
R. Thomas-Mamert. Ueber Aminofumarsäurederivate [2]). — Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlorfumarsäureester stellten Verfasser den *Aminofumarsäureäthylester* dar:



Derselbe — ein nicht erstarrendes Oel — ist früher von Claus und Völler erhalten und mit Unrecht als Aminomaleïnsäureester betrachtet worden. Der entsprechende chlorirte Ester, welcher durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Weinsäure gewonnen wird, mufs nämlich die fumaroide und nicht die maleïnoide Configuration besitzen. Wird eine stark essigsaure Lösung von Kupferacetat mit Aminofumarsäureester versetzt und genug Alkohol, um eine Lösung zu bewirken, zugefügt, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne grüne Nadeln aus, die aus der Kupferverbindung des Aethyloxalacetats bestehen:

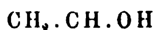
---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 38—44. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 480—486.



Durch alkoholische Kalilauge wird der Aminofumarsäureester schon in der Kälte partiell verseift. Es scheidet sich *Kaliumäthylaminofumarat*, $CO_2K.C(NH_2):CH.CO_2C_2H_5$ oder $CO_2C_2H_5.C(NH_2):CH.CO_2K$, aus. Mit wässerigem Ammoniak bilden sich Krystalle, welche bei 102° schmelzen und wahrscheinlich *Aethyldiamidosuccinat*, $CO_2C_2H_5.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2C_2H_5$, sind. Der Aminofumarsäureester läfst sich auch durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf Oxalessigester gewinnen. Die heftig verlaufende Reaction führt zunächst zu einem festen, gegen 75° schmelzenden Körper, welcher wieder schmilzt und nicht mehr fest wird. Das feste Zwischenproduct ist nach Verfasser als eine Additionsverbindung, $CO_2C_2H_5.C(OH)(NH_2).CH_2.CO_2C_2H_5$, anzusehen, welche durch Wasserverlust in den flüssigen Aminofumarsäureester übergeht. *Ht.*

Emil Fischer. Ueber den Amidoacetaldehyd. III[1]). — Das Platindoppelsalz der von Berlinerblau aus Acetaltrimethylammoniumhydroxyd durch Kochen mit Baryt erhaltenen Base krystallisirt wie Fischer's Chloroplatinat der Trimethylammoniumverbindung des Aldehyds mit 2 Mol. Wasser und ist mit ihm auch krystallographisch identisch. Aus dem Acetaltrimethylammoniumhydroxyd entsteht also sowohl durch Säuren (Fischer)[2]), wie durch Basen (Berlinerblau) dasselbe Derivat des Aldehyds. Die physiologischen Versuche von Nothnagel und Schmiedeberg haben erwiesen, dafs die Wirkung desselben von derjenigen des Muscarins ganz verschieden ist und mehr an diejenige des Cholins erinnert. Die Constitution des Muscarins ist mithin wieder eine offene Frage. Nach der Bildungsweise aus dem Acetalamin mufs die vom Verfasser erhaltene Base als Aldehyd zwischen Cholin und Betaïn stehen. Sie geht denn auch durch Oxydation mit Silberoxyd leicht in Betaïn über und erhält dementsprechend den Namen *Betaïnaldehyd.* Ihre auffallende Beständigkeit beim Kochen mit Basen macht auch für sie eine betaïnartige Structur





wahrscheinlich. — Während der Benzylamidoaldehyd durch rauchende Schwefelsäure zum kleinen Theil in Isochinolin verwandelt wird, liefert das Benzoylacetalamin unter denselben Bedingungen

[1]) Ber. 27, 165—172. — [2]) JB. f. 1893, S. 817.

Benzamid. Dieselbe Zerlegung findet, wenn auch in geringerem Maſse, bei der Hippursäure statt. — Unter dem Einfluſs von Bromwasserstoff polymerisirt sich der *Amidoacetaldehyd* zu einer Base, welche sich von ihm durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien und Fehling'sche Lösung unterscheidet. Sie ist ihrem ganzen Verhalten nach dem Piperazin verwandt und vielleicht als Dioxyderivat desselben



$H_2C.NH.CH.OH$



$HO.HC.NH.CH_2$

zu betrachten. Ihr Bromhydrat wird erhalten, wenn man 1 Thl. Acetalamin allmählich in 6 Thle. kalter Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 einträgt, das Gemisch nach vierstündigem Stehen im Vacuum bei 50 bis 60° zum Syrup eindampft und diesen über Schwefelsäure sich selbst überläſst, bis er erstarrt, was im Sommer sechs bis acht Tage, im Winter ebenso viele Wochen in Anspruch nimmt. Die Masse wird mit Alkohol verrieben, das ungelöste Salz abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Acetalamins. Das *Bromhydrat*, empirische Formel $C_2H_5ON.HBr$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in farblosen, glänzenden Prismen. Das *Chlorhydrat* bildet farblose, kleine, compacte Krystalle. Das *Chloroplatinat*, $C_4H_{12}N_2O_2Cl_2.PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in gelbrothen Prismen oder flachen Tafeln, beim Fällen mit Alkohol in feinen Nadeln. Das *Aurochlorat* krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln. Die freie Base, $C_4H_{10}N_2O_2$, durch Silberoxyd aus dem Bromhydrat gewonnen, krystallisirt aus heiſsem Essigäther in langen, weiſsen, sehr hygroskopischen Nadeln oder Prismen, die nicht ganz scharf bei 83° schmelzen. Die Base ist in Alkohol sehr leicht, in Aether und in höchst concentrirter Kalilauge fast gar nicht löslich und reagirt stark alkalisch. Alkalien, Fehling'sche Lösung, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure greifen sie nicht an; dagegen wird sie von salpetriger Säure unter Stickstoffentwickelung zerstört. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird die Base merkwürdiger Weise in Amidoaldehyd zurückverwandelt. Das *Dibenzoylderivat*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Nadeln und schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 230 bis 250° unter Zersetzung. Es ist in Wasser, Benzol und Aether sehr schwer löslich, in heiſsem Alkohol wenig löslich, in heiſsem Amylalkohol und in heiſsem Eisessig leicht löslich. Die Aehnlichkeit der neuen Base mit dem Piperazin erstreckt sich auch auf die physiologische Wirkung. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer polymeren krystallisirten Base aus Amidoacetaldehyd. D. R.-P. Nr. 77557 vom 17. October 1893 [1]). — Nach E. Fischer [2]) werden aus dem Amidoacetal durch die Einwirkung von starken Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur und Verdampfen im Vacuum die Salze des *Amidoacetaldehyds* zunächst als nicht krystallisirende Syrupe erhalten. Läſst man gemäſs vorliegender Erfindung diese sauren Syrupe bei gewöhnlicher Temperatur (am besten bei 25°) stehen, bis sie krystallinisch erstarrt sind, so hat sich der Amidoacetaldehyd in eine neue, krystallisirende Base verwandelt, welche sich von dem ersteren durch die Beständigkeit gegen Alkalien und gegen Fehling'sche Lösung, sowie durch die gröſsere Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit ihrer Salze unterscheidet und wahrscheinlich ein Polymeres des Amidoacetaldehyds, ein *Dioxpiperazin*, ist. Behufs Darstellung dieser neuen Base aus dem Amidoacetaldehyd wird am zweckmäſsigsten Bromwasserstoffsäure verwendet und aus dem so erhältlichen bromwasserstoffsauren Salze nach dessen Reinigung durch Alkohol, worin es unlöslich ist, die freie Base durch sehr concentrirtes Alkali oder durch Silberoxyd abgeschieden. Die Base reagirt alkalisch und krystallisirt aus warmem Essigäther in langen, farblosen Nadeln oder Prismen, welche gegen 83° schmelzen und an der Luft rasch zerflieſsen. Das Bromhydrat, $C_4H_{10}O_2N_2(HBr)_2$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, prismatischen Krystallen. Das Hydrochlorat und Chloroplatinat sind ebenfalls krystallinische Verbindungen. Die Base und ihre Salze sollen für therapeutische Zwecke benutzt werden. *Min.*

Hans Heller. Ueber einige Derivate des Aminoaldehyds [3]). — *p-Methoxybenzalaminoacetal*, $CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus Anisaldehyd und Aminoacetal, bildet ein farbloses, bläulich fluorescirendes Oel, welches unter 12 mm Druck bei 190° (corr.) siedet, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich ist und von verdünnten Mineralsäuren rasch gespalten wird. Das *Oxalat* schmilzt bei 138°. — *p-Methoxybenzylaminoacetal*, $C_{14}H_{23}O_3N$, wird aus der vorigen Verbindung durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten. Farbloses, schwach riechendes Oel, Siedep. 187° (corr.) bei 12 mm. Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 174°. — Durch Erwärmen des

---

[1]) Patentbl. 15, 899. — [2]) Ber. 26, 92; JB. f. 1893, S. 817. — [3]) Ber. 27, 3097—3102.

Benzylaminoacetals mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auf 50° entsteht *p-Methoxybenzylaminoaldehyd*, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.CH_2.COH$, eine amorphe, in Wasser wenig lösliche Substanz. Das Hydrochlorat, $C_{10}H_{14}O_2NCl + \frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Chlorhydrat des Phenylhydrazons* dieses Aldehyds, $C_{16}H_{20}ON_3Cl$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen Blättchen, ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt sich gegen 150° braun. Das freie Hydrazon bildet ein gelbes Oel. — *Anisylaminoacetal*, $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus Aminoacetal und Anisylchlorid in ätherischer Lösung, krystallisirt aus Aether in gelblichen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 60 bis 61°, ist in Wasser unlöslich, löst sich in Alkohol und Aether sehr leicht, schwerer in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig. Das Chlorhydrat bildet weifse Blättchen. — *p-Methoxyhippuraldehyd*, $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COH$, entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Anisylaminoacetal. Das *Hydrochlorat*, $C_{10}H_{12}O_3NCl$, bildet farblose, würfelförmige Krystalle vom Schmelzp. ca. 128° unter Zersetzung. Das *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol, aus Chloroform und aus Benzol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 126°. Das *Oxim*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, bildet feine, weifse Nadeln vom Schmelzp. 163° unter Zersetzung und löst sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und in Aether. — *m-Brom-p-methoxyhippursäure*, $C_{10}H_{10}O_4NBr$, entsteht aus dem Methoxyhippuraldehyd durch Brom. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 162° und ist in heifsem Wasser, Alkohol, Aceton ziemlich leicht, in Aether, Benzol und kaltem Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_4NBrAg$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln. Das Ba-Salz und das Pb-Salz scheiden sich in Nadeln ab. — *o-Oxybenzalaminoacetal*, $HO.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, entsteht aus Salicylaldehyd und Aminoacetal. Goldgelbes Oel. Siedep. 188° (corr.) bei 15 mm. Krystallisirt in gelben Tafeln vom Schmelzp. 32°. Das Oxalat bildet Tafeln. — *o-Oxybenzoylaminoacetal*, $HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Aminoacetal auf 120°. Es krystallisirt aus siedendem Ligroin in kleinen, gelblichen, rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 54° und wird durch Salzsäure (1,19) in *o-Oxyhippuraldehyd*, $HO.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CHO$, übergeführt. Der freie Aldehyd ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup. Das Chlorhydrat, $C_9H_9O_3N.HCl$, bildet weifse Tafeln vom

Schmelzpunkt circa 150° unter Zersetzung und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Phenylhydrazon* bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 134°; das *Oxim* (Nadeln) schmilzt bei 142°. *Min.*

W. Löb. Ueber die Einwirkung von Aminoacetal auf o- und p-Nitrobenzoylchlorid[1]). — *o-Nitrobenzoylaminoacetal*, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus o-Nitrobenzoylchlorid und Aminoacetal, wird durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 70 bis 71° gewonnen. Es ist in Wasser und Ligroin schwer löslich, leicht hingegen in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol. Wird durch kalte Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 in *o-Nitrohippuraldehyd*, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COH$, übergeführt. Der Aldehyd ist ein amorpher, gelblicher Körper, welcher bei 90° weich wird und ohne bestimmten Schmelzp. bei höherer Temperatur sich zersetzt. Er ist in Chloroform, Alkohol und heifsem Wasser leicht, in Ligroin, Aether und kaltem Wasser schwer löslich und reducirt Fehling'sche Lösung stark. — *o-Nitrohippursäure*, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.COOH$, wird leicht gewonnen, wenn man das Glycocoll nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Nitrobenzoylchlorid behandelt. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, schmalen Blättchen vom Schmelzp. 188° und ist in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Aether schwer löslich. Die Salze mit Alkalien und Ammoniak, das Baryum- und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich; das Bleisalz ist fast unlöslich. — *o-Aminobenzoylaminoacetal*, $NH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Reduction des o-Nitrobenzoylaminoacetals mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus warmem Ligroin nach Entfärbung mit Thierkohle in feinen, weifsen, drusenförmig vereinten Nädelchen vom Schmelzp. 80 bis 81°. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Durch concentrirte Salzsäure werden aus der Verbindung nicht allein die beiden Aethyle der Acetalgruppe abgespalten, sondern auch die Elemente des Wassers losgelöst, und es entsteht ein fast weifses, amorphes Product $C_9H_8N_2O$, welches man als das *Anhydrid des o-Aminohippuraldehyds* auffassen mufs. Der Körper ist wahrscheinlich ein Polymeres dieser einfachen Verbindung; er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol, Glycerin und Nitrobenzol, sowie in ver-

[1]) Ber. 27, 3093—3097.

dünnten Säuren und Alkalien; er löst sich in starker Salzsäure und in Anilin. Ueber 300° zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. — *p-Nitrobenzoylaminoacetal*, $C_{13}H_{18}O_5N_2$, wird wie die o-Nitroverbindung dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften. Schmelzp. 82°. — *p-Nitrohippuraldehyd*, $C_9H_8O_4N_2$, ist ein amorpher, fast farbloser Körper, welcher unter 100° erweicht. — *p-Nitrohippursäure* aus Glycocoll und p-Nitrobenzoylchlorid bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 129°. — Bei der Reduction des p-Nitrobenzoylaminoacetals mit Zink und Essigsäure wird nicht die Aminoverbindung, sondern entweder das Azoxy- oder das Azoderivat gewonnen. *p-Azoxybenzoylaminoacetal*, $C_{26}H_{36}O_7N_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellrothen Blättern vom Schmelzp. 182°. *p-Azobenzoylaminoacetal*, $C_{26}H_{36}O_6N_4$, entsteht auch aus dem Azoxykörper, bildet carminrothe Blätter vom Schmelzp. 202,5° und ist in Alkohol leicht löslich. *Min.*

Walter Alexander. Ueber die Phtalylverbindungen des Aminoacetals[1]). — *Phtalyldiaminoacetal*, $C_6H_4(CONH.CH_2.CH[OC_2H_5]_2)_2$, entsteht aus Phtalylchlorid und Aminoacetal in ätherischer Lösung bei Eiskühlung und bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 90°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Das Chloroplatinat des entsprechenden Aldehyds, $C_{12}H_{14}O_4N_2PtCl_6$, ist ein gelbes Pulver. — *o-Benzoylaminoacetalcarbonsäure*, $HOOC.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$, bildet sich beim Erwärmen des Phtalyldiaminoacetals mit starker alkoholischer Kalilauge auf 60°. Die weifsen Nadeln schmelzen nicht constant gegen 100° unter Zersetzung, verlieren das Wasser schon im Exsiccator und sind in Wasser schwer, in Alkohol und Alkalien leicht löslich. — *Terephtalyldiaminoacetal*, $C_{20}H_{32}O_6N_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 165°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, noch schwerer in Wasser und Ligroin. — *Terephtalyldiaminoaldehyd*, $C_6H_4(CO.NH.CH_2.COH)_2$, aus dem Acetal durch Erhitzen mit Salzsäure, bildet ein in concentrirter Salzsäure und in Alkalien lösliches, in allen anderen Lösungsmitteln fast unlösliches, weifses Pulver. Das *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}O_2N_6$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelblichen Blättchen, die nicht constant gegen 195° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich sind. — *Terephtalyldiaminoessigsäure*, $C_6H_4(CO.NH.CH_2.COOH)_2$, aus dem Aldehyd durch Einwirkung von Brom,

---

[1]) Ber. 27, 3102—3105.

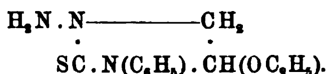
krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, farblosen Nadeln, die gegen 240° unter Gasentwickelung schmelzen, in Alkohol, in Alkalien und in Ammoniak leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{10}O_6N_2Ag_2$, läfst sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Das in Wasser unlösliche *Kupfersalz* ist im feuchten Zustande blau und wird beim Trocknen grün. Die Terephtalyldiaminoessigsäure entsteht leichter nach der Methode von Schotten-Baumann aus Terephtalylchlorid und Glycocoll. — *Isophtalyldiaminoacetal* schmilzt gegen 75° und ist in Wasser und Ligroin sehr wenig, in Aether etwas leichter und in Alkohol sehr leicht löslich. — *Isophtalyldiaminoessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_6N_2$, aus Glycocoll und Isophtalylchlorid, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Würfeln vom Schmelzp. ca. 200° unter Zersetzung. In heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Benzol sehr schwer löslich. *Min.*

Emil Fischer und Paul Hunsalz. Ueber den Hydrazidoacetaldehyd [Hydrazinoäthanal] [1]. — Durch Einwirkung von freiem Hydrazin (4 Mol.) auf Chloracetal (1 Mol.) entsteht das *Hydrazidoacetal*, $NH_2.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Zur Darstellung des Körpers wird das aus käuflichem Hydrazinsulfat (200 g) durch Destillation mit Aetzkali bei 140 bis 150° gewonnene Destillat mit absolutem Alkohol auf 700 ccm verdünnt, mit 50 g Chloracetal versetzt und im Autoclaven sechs Stunden auf 115 bis 120° im Oelbade erhitzt. Die Lösung wird zunächst aus dem Wasserbade destillirt, der wässerige Rückstand mit sehr starker Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Hydrazidoacetal mit Aether aufgenommen. Die freie Base erleidet sowohl beim Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Baryumoxyd, wie auch bei der Destillation im Vacuum geringe Zersetzung. Siedep. 90 bis 100° bei 13 mm. Sie besitzt einen eigenthümlichen, ätherischen Geruch, reagirt stark alkalisch, bildet mit Salzsäuredämpfen weifse Nebel und reducirt Fehling'sche und Silberlösung sehr stark. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs, ist dagegen in concentrirten Alkalien schwer löslich. Ihre Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und gegen überschüssige Säure sehr empfindlich. Das *Pikrat* bildet blafsgelbe Kryställchen vom Schmelzp. 137 bis 138°; das *saure Oxalat*, $C_8H_{18}O_6N_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 136° unter Zersetzung schmelzen. Hydrazidoacetal liefert mit Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd ölige Hydrazone;

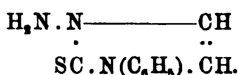
[1] Ber. 27, 178—185.

Brenztraubensäure, Acetessigester, salpetrige Säure und Jodmethyl wirken energisch ein. Zur Darstellung des *Hydrazidoacetaldehyds*, $NH_2.NH.CH_2.CHO$, trägt man 1 Thl. Hydrazidoacetal allmählich in 3 Thle. Salzsäure ein, die bei 0° gesättigt und gut gekühlt ist. Der Hydrazinoaldehyd scheidet sich sofort als Hydrochlorat ab. Dasselbe stellt, aus der wässerigen Lösung mit gasförmiger Salzsäure gefällt, ein fast farbloses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver von der Formel $C_2H_3ON_2.HCl$ dar. Die wässerige Lösung des Salzes scheidet nach einiger Zeit oder auf Zusatz von Natriumacetat ein anfangs farbloses, später schwach gelbes, amorphes Product ab, welches sich in warmer Salzsäure oder Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe unter Zersetzung löst und der Analyse nach durch Austritt von Wasser aus dem Aldehyd entsteht. Die Lösung des Hydrochlorats reducirt Fehling'sche Lösung stark. Alle Versuche, den freien Hydrazidoaldehyd zu gewinnen, scheiterten an seiner Unbeständigkeit. Erwärmt man die Lösung des salzsauren Hydrazidoaldehyds mit Phenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbade, so entsteht *Glyoxalphenylosazon*. — Hydrazidoacetal liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein krystallinisches *Dibenzoylderivat*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$, welches bei 125° schmilzt und in Wasser sehr schwer, in Alkohol und in Aether leicht löslich ist. Mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht das *Benzolsulfohydrazidoacetal*, $C_{12}H_{20}O_4N_2S$, das aus heißem Ligroin umkrystallisirt wird. Schmelzp. 68°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwieriger in heißem Ligroin, sehr schwer in Wasser. *Oxalyldihydrazidoacetal*, $C_{14}H_{30}O_6N_4$, aus Oxaläther und Hydrazidoacetal, bildet Krystalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 134° und ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. *Acetalylphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CS.N_2H_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, entsteht leicht aus gleichen Molekülen Phenylsenföl und Hydrazidoacetal und krystallisirt aus siedendem Alkohol in großen Tafeln vom Schmelzp. 97 bis 98°. Der Thioharnstoff ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und in heißem Wasser schwer löslich. Von verdünnter Salzsäure wird er beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol in eine neue, stark basische Verbindung verwandelt, die ein röthlich gefärbtes, zähes Oel bildet. Ihr Hydrochlorat, $C_{11}H_{15}ON_3S.HCl$, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt nicht scharf gegen 175° unter Zersetzung. Die neue Base entsteht nach der Gleichung: $C_{13}H_{21}O_2N_3S = C_2H_5.OH + C_{11}H_{15}ON_3S$ und enthält wahrscheinlich einen Kohlenstoff-Stickstoff-Ring. *Min.*

Emil Fischer und Paul Hunsalz. Ueber den Hydrazinoacetaldehyd. II. [Hydrazinoäthanal] [1]). — Hydrazinoacetal liefert durch Substitution an der Hydrazingruppe eine Reihe von Derivaten, welche zum Theil durch nachfolgende Spaltung mit Salzsäure in Abkömmlinge des Hydrazinoaldehyds übergeführt werden können. Die letzteren sind aber meist wenig beständig und liefern leicht Condensationsproducte. *Acetalylphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CS.N(NH_2).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus Hydrazinoacetal und Phenylsenföl, liefert mit salpetriger Säure das von Wohl und Marckwald [2]) beschriebene Acetalylphenylthiocarbamid, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$. — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht aus dem Acetalylphenylthiosemicarbazid unter Abspaltung von Alkohol zunächst *Phenylthioamidotetrahydroäthoxyimidazol*:




Daraus entsteht beim Kochen mit starken Säuren durch abermalige Abspaltung von Alkohol *Phenylthioamidodihydroimidazol*:




Zur Darstellung dieser sauerstofffreien Base löst man das Acetalylphenylthiosemicarbazid in der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 und erhitzt im verschlossenen Rohr drei Stunden lang auf 100°. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das *Hydrochlorat* der neuen Base $C_9H_9N_3S.HCl$ (Schmelzp. 165° unter Zersetzung) ab. Die freie Base scheidet sich aus Aether in grofsen, harten, farblosen Krystallen aus, welche bei 89° schmelzen, in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich, in starken Alkalien fast unlöslich sind. Das *Chloroplatinat* fällt als dunkelrother, in heifsem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus. Die *Benzylidenverbindung* krystallisirt aus Alkohol in langgestreckten, glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzp. 140 bis 141°. Das Phenylthioamidodihydroimidazol geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in das Phenylimidazol, $C_9H_8N_2$, von Wohl und Marckwald [3]) über. — *Acetalylphenylsemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CO.N_2H_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, entsteht aus Hydrazinoacetal und Phenylcyanat in ätherischer Lösung, krystallisirt aus warmem Aether oder Petroläther in farblosen Nadeln vom

---

[1]) Ber. 27, 2203—2208. — [2]) JB. f. 1889, S. 1472 ff. — [3]) Ber. 22, 575; JB. f. 1889, S. 1475 f.

Schmelzp. 65 bis 66° und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und in warmem Aether sehr leicht löslich. Durch weitere Einwirkung von Phenylcyanat geht es über in den Doppelharnstoff $(C_6H_5.NH.CO)_2N_2H.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, welcher aus warmem Alkohol in feinen, in Aether fast unlöslichen Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 172° krystallisirt. — Das Hydrazinoacetal liefert beim Kochen mit Jodmethyl und Methylalkohol am Rückflufskühler als Hauptproduct das *Acetalyldimethylhydrazoniumjodid*, $(C_2H_5O)_2CH.CH_2.N(NH_2)(CH_3)(CH_3).J$, welches ein schwach braunes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Oel bildet. Aehnliche Eigenschaften besitzt das *Chlorid*. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{21}O_2N_2)PtCl_6$, krystallisirt aus warmem Wasser in grofsen, rothgelben Blättern und schmilzt gegen 165° unter Zersetzung. Das *saure Ferrocyanid* (Krystalle) und das *Pikrat* (gelbes Oel) sind in Wasser sehr schwer löslich. Die Hydrazoniumverbindung wird schon in der Kälte durch starke Salzsäure zersetzt, wahrscheinlich unter Bildung des Aldehyds, $CHO.CH_2.N(CH_3)_2(NH_2)Cl$. Das *Chloroplatinat* der neuen Base, $(C_4H_{11}ON_2)_2PtCl_6$, fällt als hellgelber, amorpher Niederschlag aus. *Min.*

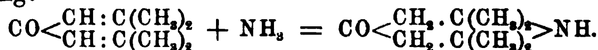
A. Angeli. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminouracil und Aminoaceton [1]. — Bekanntlich geben das Amidomethyluracil und die Amidouracilcarbonsäure Diazoverbindungen; das hängt nach dem Verfasser von der Anwesenheit der Gruppirung $-CO-C(NH_2)-$ ab. In der That wird *salzsaures Amidouracil* durch Natriumnitrit in *Diazouracil*, $C_4H_4O_3N_4$, umgewandelt, welches schon von Behrend und Ernert [2] aus der Diazouracilcarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung erhalten worden ist. Auch das *Amidoaceton* liefert eine Diazoverbindung, das *Diazoacetylmethan* oder *Monoketazomethylglyoxal*, ein Oel, welches nicht gereinigt werden konnte. *Diamidoaceton* verhält sich bei der Diazotirung wie die gewöhnlichen, fetten Amine, wahrscheinlich weil die Anwesenheit zweier Amidogruppen den negativen Einflufs der Carbonylgruppe aufhebt. *Mio.*

Wilhelm Traube. Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins [3]. — Diacetonamin verbindet sich mit Phenylsenföl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu dem *Diacetonphenylthioharnstoff*, $C_6H_5.HN.CS.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$, welcher aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 144° krystallisirt, in kaltem Wasser, in Benzol und Aether schwer, in Alkohol leicht

[1] Gazz. chim. ital. 24, II, 366—371; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 72—76. — [2] Ann. Chem. 258, 358; JB. f. 1890, S. 773. — [3] Ber. 27, 277—280.

löslich ist. Versetzt man eine siedend heifse, wässerige Lösung des Körpers mit einer geringen Menge Salzsäure, so entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser der in Wasser und in Alkalien unlösliche *Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{16}N_2S$. Dieser krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Prismen vom Schmelzp. 191 bis 192°. — Läfst man Kaliumcyanat oder Rhodanat auf Diacetonaminsalze einwirken, so erhält man sogleich die um 1 Mol. Wasser ärmeren Anhydroverbindungen, die wahrscheinlich einen sechsgliedrigen Ring enthalten. *Anhydrodiacetoncarbamid*, $C_7H_{12}ON_2$, entsteht durch Erhitzen von äquivalenten Mengen von neutralem Diacetonaminoxalat und Kaliumcyanat in nicht zu verdünnter, wässeriger Lösung. Krystallisirt aus heifsem Wasser oder Benzol in glänzenden Rhomboëdern vom Schmelzp. 194° und ist in Alkohol, Aether, Chloroform, in heifsem Wasser und in heifsem Benzol leicht löslich. — *Anhydrodiacetonsulfocarbamid*, $C_7H_{12}N_2S$, entsteht durch Erhitzen von Rhodankalium und saurem oxalsaurem Diacetonamin auf ca. 130° oder, wenn man siedende alkoholische Auflösungen äquimolekularer Mengen von Diacetonamindioxalat und Kaliumrhodanat vermischt, das Filtrat eindampft und den zurückbleibenden Syrup allmählich auf ca. 130° erhitzt. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 249°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. *Min.*

J. Guareschi. Triacetonamin [1]). — Bei der Einwirkung von Ammoniak verwandelt sich Mesityloxyd in Diacetonamin. In ähnlicher Weise entsteht aus Phoron und Ammoniak *Triacetonamin*, und zwar erfolgt die Einwirkung schon in der Kälte. Triacetonamin bildet grofse, farblose Krystalle vom Schmelzp. 34,9°. In manchen Lehrbüchern findet sich irrthümlich der Schmelzp. 39,6° angegeben, der sich auf wasserhaltiges Triacetonamin bezieht. Die Verbindung bildet das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{17}ON)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Das *Triacetonaminsulfocyanplatinat*, $(C_9H_{17}ON)_2H_2Pt(CNS)_6$, ist ein citronengelbes Salz, das man auf Zusatz von Kaliumsulfocyanplatinat zu einer wässerigen Lösung von Triacetonamin, die mit Salzsäure angesäuert ist, erhält. Das Triacetonamin bildet sich aus Phoron und Ammoniak nach folgender Gleichung:



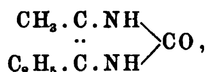
$$CO{<}\begin{matrix}CH:C(CH_3)_2\\CH:C(CH_3)_2\end{matrix} + NH_3 = CO{<}\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)_2\\CH_2.C(CH_3)_2\end{matrix}{>}NH.$$

Die oben angeführte Darstellungsmethode des Triacetonamins kann verallgemeinert werden, so dafs man Alkylderivate erhält.

[1]) Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino, **29**; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 197—198.

*Methyltriacetonamin*, $C_9H_{16}(CH_3)ON$, erhält man aus Phoron und Monomethylamin, dasselbe bildet ein gelbliches, alkalisches Oel von unangenehmem Geruch. Das Chloroplatinat, Chlorhydrat, Chloraurat, Pikrat und Sulfocyanplatinat sind sämmtlich krystallinisch. — *Aethyltriacetonamin*, durch Einwirkung von Aethylamin auf Phoron dargestellt, ist ebenfalls ein gelbliches, stark alkalisches Oel. — *Allyltriacetonamin*, $C_9H_{16}(C_3H_5)ON$, aus Allylamin und Phoron, konnte nicht ganz rein erhalten werden, weil es wieder leicht in Allylamin und Phoron zu zerfallen scheint. Es liefert ein krystallinisches Chloroplatinat. — *Benzyltriacetonamin*, $C_9H_{16}(C_7H_7)ON$, erhält man durch Einwirkung von Benzylamin auf Phoron, wobei gleichzeitig noch eine andere Base entsteht. Das Benzyltriacetonamin ist eine farblose Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, in dem Geruch an Triacetonamin und Trimethylamin erinnernd. Verfasser beschreibt ebenfalls mehrere Salze. *Min.*

S. Gabriel und Theodor Posner. Zur Kenntnifs der fetten Amidoketone [1]. — Salzsaures *Amidopropylmethylketon* reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Wird eine mit Alkali übersättigte Lösung des Chlorhydrates mit Dampf abgeblasen, das Destillat mit Salzsäure übersättigt und im Vacuum destillirt, so bleibt im Rückstand salzsaures Amidopropylmethylketon und aus dem Destillat krystallisirt beim Einstellen in Eiswasser *Dimethyldiäthylpyrazinhydrat* aus. Am bequemsten bereitet man das *Dimethyldiäthylpyrazin*, indem man Isonitrosopropylmethylketon mit Zinnchlorür behandelt, die Flüssigkeit unter Kühlung stark mit Alkali übersättigt, $HgCl_2$- oder $CuSO_4$-Lösung hinzufügt und destillirt. — Aus salzsaurem Amidopropylmethylketon und Benzolsulfochlorid erhält man *Benzolsulfamidopropylmethylketon*, $C_{11}H_{15}O_3NS$, weifses Krystallpulver, Schmelzp. 121°. — Mit Kaliumcyanat entsteht *Aethylmethylimidazolon*:



farblose Blättchen (aus siedendem Wasser) vom Schmelzp. 270° unter Zersetzung; mit Rhodankalium *α-β-* oder *β-α-Aethylmethylimidazolyl-μ-mercaptan*, $C_6H_{10}N_2S$, gelbliche Blättchen (aus Wasser), die bei 320° noch nicht schmelzen. Durch Oxydation mit Aethylnitrit erhält man aus der Mercaptoverbindung *α-β-* oder *β-α-Aethylmethylimidazol* (Aethylmethylglyoxalin), $C_6H_{10}N_2$, dessen Pikrat (gelbe Nadeln) bei 155 bis 158°, dessen Goldsalz bei 167°

[1] Ber. 27, 1037—1045.

schmilzt. — Das von Claisen und Manasse[1]) aus Amylnitrit, Salzsäure und Methylpropylketon dargestellte Isonitrosoketon ist wahrscheinlich identisch mit dem aus Aethylacetessigester erhältlichen. — *Methylimidazolylmercaptan*, $C_4H_6N_2S$, aus Amidoaceton und Rhodankalium, wird durch HCl bei 220° zerlegt, durch Salpetersäure glatt entschwefelt und durch Bromwasser unter Bildung von Harnstoff gespalten. — Aus salzsaurem Amidoaceton und Aethylmercaptan erhält man kein Mercaptol. Acetonylphtalimid, $C_{11}H_9O_3N$, liefert dagegen *Phtalimidoacetonäthylmercaptol*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, farblose Tafeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 71 bis 72°. — Oxytrimethylendiphtalimid (Schmelzp. 205°) wird durch Chromsäure zu *Diphtalimidoaceton*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH_2.N:C_8H_4O_2$, wasserklare Kryställchen vom Schmelzp. 205°, oxydirt. Aus letzterer Verbindung erhält man durch Digestion mit 10 proc. Kalilauge die entsprechende *Aminsäure*, $CO(CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$, welche ein weifses Krystallpulver vom Schmelzp. 105 bis 107° bildet und durch Kochen mit starker Salzsäure in Phtalsäure und Diamidoaceton gespalten wird. Letzteres läfst sich vortheilhaft durch Reduction des Diisonitrosoacetons mit Zinnchlorür darstellen. — *Diacetondithiocarbaminsäure*, $C_7H_{13}ONS_2$, wird erhalten, wenn man oxalsaures Diacetonamin mit Kalilauge erwärmt, die ölig ausgeschiedene Base in Benzol aufnimmt und die Lösung mit $CS_2$ versetzt. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 119 bis 120°, die durch Erhitzen mit Sublimatlösung in *Diacetonsenföl*, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NCS$, übergeführt werden. Das Senföl bildet ein farbloses, widerlich riechendes Oel. Es liefert mit Ammoniak Traube's Anhydrodiacetonsulfocarbamid, mit Hydrazin *Diacetonthiosemicarbazid*, $C_6H_{11}O.NH.CS.N_2H_3$ (derbe Krystalle, Schmelzp. 148 bis 151°), welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in *Anhydrodiacetonthiosemicarbazid*, $C_7H_{13}N_3S$, vom Schmelzp. 211 bis 214° übergeht. *Min.*

---

## Cyansäuren.

P. Th. Muller. Untersuchung einiger Derivate der Cyanessigester[2]). — Die Abhandlung enthält vier Abschnitte: 1. Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumcyanessigester, 2. Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumcyanessigester, 3. Ester der Isonitroso-

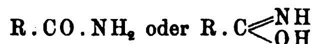
[1]) Ber. 22, 526; JB. f. 1889, S. 1517. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 463—547.

cyanessigsäure, und 4. Einwirkung der Ester nicht gesättigter Säuren auf Natriumcyanessigester. Ueber die Ergebnisse der hier beschriebenen Untersuchungen ist schon früher referirt worden [1]).
*Ht.*

L. Barthe. Neue Derivate der Cyanessig- und Cyanbernsteinsäureester [2]). — *β-Monobrompropionsäureester* wurde hergestellt aus Acroleïn durch Sättigen mit Bromwasserstoff, Oxydation des Aldehyds und Aetherification der Säure. Er siedet unter 50 mm Druck bei 135 bis 136°. Mit Cyanessigester in Gegenwart von Natriumalkoholat reagirt derselbe unter Bildung von *Cyanglutarsäureester*, $C_2H_5CO_2.CH(CN).CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, welcher unter 50 mm Druck bei 198° siedet. In gleicher Weise wird aus Bromisobuttersäureester und Cyanessigester *Dimethylcyanbernsteinsäureester*, $C_2H_5CO_2.CH(CN).C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, vom Siedep. 186,5° erhalten. Der Versuch, Monobrombernsteinsäureester auf Natriumäthylcyansuccinat einwirken zu lassen, führte zu Producten, die nicht isolirt werden konnten. Durch Verseifen von Cyantricarballylsäureester in alkoholischer Lösung mit Salzsäure wurde Tricarballylsäure und durch 16 Monate langes Stehenlassen einer mit Salzsäure gesättigten holzgeistigen Lösung von Cyantricarballylsäuremethylester der *Tricarballylsäuremethylester* erhalten. Dieser Ester siedet unter 45 mm Druck bei 228°. *Ht.*

## Säureamide.

J. B. Cohen. Ueber die Constitution der Säureamide [3]). — Die Säureamide können bekanntlich entweder als Carbonylamide oder Oxyimide betrachtet werden:



$$R.CO.NH_2 \text{ oder } R.C\lt^{NH}_{OH}$$

Formamid, Acetamid, Methylacetamid, Aethylacetamid, Formanilid, Benzamid und Aethylbenzamid, welche Silberverbindungen liefern und in Nadeln krystallisiren, gehören nach Verfasser dem letzteren Typus an, während Acetanilid, Propionanilid, Benzanilid und Oxanilid, die keine Silberverbindungen liefern und in Platten krystallisiren, wahre Carbonamide sein sollen. In der einen Reihe sind also die unsubstituirten und die alkylsubstituirten Amide, in der anderen die Anilide (ausgenommen Formanilid). Ausgehend

[1]) JB. f. 1891, S. 1606, 1607; f. 1892, S. 1687, 1688; f. 1893, S. 1402. — [2]) Compt. rend. 118, 1268—1271. — [3]) Chem. News 70, 100—101.

von der Theorie von Hantzsch über die Configuration der Oxime knüpft Verfasser hier einige stereochemische Speculationen an, durch welche die verschiedene Constitution der aliphatischen Säureamide einerseits und der Anilide andererseits erklärt werden könnte. *Ht.*

B. Fischer und B. Grützner. Ueber Quecksilberformamid [1]. — Wenn man eine concentrirte Lösung des Quecksilberoxyds in Formamid in Alkohol eingiefst, entsteht ein weifser Niederschlag. Dieser wurde zuerst für Quecksilberformamid gehalten; es hat sich aber herausgestellt, dafs derselbe ein *basisches Quecksilberformamid* ist, welches die Zusammensetzung HCO.NH.Hg.OH besitzt. Die Verbindung löst sich in Salzsäure auf, beim Abkühlen scheiden sich aber nadelförmige Krystalle aus, deren Zusammensetzung annähernd der Formel HCO.NH.HgCl, 3HCl entspricht. Tropft man zu Salzsäure concentrirte Quecksilberformamidlösung, so wird zunächst ein weifser Niederschlag erzeugt, der sich jedoch beim Umrühren wieder auflöst. Endlich tritt ein Punkt ein, wo nadelförmige Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Dieses schwerer lösliche Salz besitzt die Zusammensetzung HCO.NH.HgCl, HCl. *Ht.*

F. Chancel. Ueber die Propylacetamide [2]. — *Monopropylacetamid*, $CH_3.CO.NH.C_3H_7$, wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Monopropylamin in Aetherlösung unter Abkühlung gewonnen. Das ausgeschiedene Hydrochlorid des Amins wurde abfiltrirt und die Lösung verdunstet. Das Propylacetamid ist eine bei 222 bis 225° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Das in ähnlicher Weise erhaltene *Dipropylacetamid*, $CH_3.CO.N(C_3H_7)_2$, siedet bei 209 bis 210°. *Ht.*

A. Hantzsch. Zur Kenntniss des Urethans [3]. — Um zu prüfen, ob die Condensationsproducte des Urethans von der Structur $\genfrac{}{}{0pt}{}{a}{b}{>}C:N.CO_2C_2H_5$ Stereoisomerie aufweisen, hat Verfasser einige hierher gehörige Verbindungen untersucht. Die Versuche gaben noch nicht das gewünschte Resultat, haben aber einige neue Beobachtungen zu Tage gefördert. Das *Chloralurethan*, $CCl_3.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5$, wird, wie Moscheles fand, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in ein *Anhydroderivat*, $CCl_3.CH:N.CO_2C_2H_5$, übergeführt. Dieses liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat ein Umwandlungsproduct, welches nach der

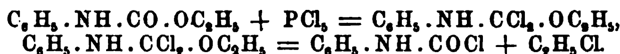
---

[1]) Arch. Pharm. 232, 329—333. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 934—935. — [3]) Ber. 27, 1248—1254.

Gleichung: $C_5H_6Cl_3NO_2 + NaOH = NaCl + H_2O + C_5H_5Cl_2NO_2$ entsteht und nach der Formel $CCl_2:C:N.CO_2C_2H_5$ constituirt sein mufs. Das *Dichloräthylenurethan* schmilzt bei 37°, ist in den meisten Solventien leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. — Die Glyoxylsäure liefert, abweichend vom Chloral, stets nur ein aus 2 Mol. Urethan und 1 Mol. Säure gebildetes *Condensationsproduct*, $CO_2H.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$, das bei 156° schmilzt. — Die Condensation des Urethans mit Benzaldehyd vermittelst Natriumäthylat führt, wie auch unter Vermittelung von Säuren, zu dem früher bekannten Benzylidenurethan, $C_6H_5.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$. Mit Natriumäthylat und Oxaläther reagirt Urethan leicht unter Bildung von *Oxalyldiurethan*, $CO_2C_2H_5.NH.CO.CO.NH.CO_2C_2H_5$, welches aus heifsem Alkohol unkrystallisirt bei 170° schmilzt. — Die Einwirkung von Brom auf Urethan bei Anwesenheit eines Alkalis führt zu dem erwarteten *Dibromamidokohlensäureäther*, $NBr_2.CO_2C_2H_5$, welcher als Doppelverbindung mit Bromnatrium, bezw. Bromkalium, auskrystallisirt. Diese Doppelverbindungen werden durch kalten Aether zersetzt, indem dieser den Dibromamidoäther aufnimmt und beim Verdunsten als gelbrothes, scharf riechendes Oel zurückläfst. Die Versuche, das Dibromamid durch Herausnahme des Broms in Azodicarbonsäureäther zu verwandeln, waren nicht erfolgreich. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die ätherische Lösung entsteht unter anderen Producten *Monobromäthylidendiurethan*, $CH_2Br.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$, eine in Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 142 bis 143°. *Ht.*

Felix Lengfeld und Julius Stieglitz. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Urethane[1]). — Die Verfasser haben früher Urethane durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Bromamide gewonnen und stellten jetzt Versuche an, die Urethane unter Vermittelung der Chloride in die entsprechenden Harnstoffe zu überführen. Sie haben zunächst das Phenylurethan untersucht. Beim Erwärmen desselben mit Phosphorpentachlorid auf 55° entwickelt sich Aethylchlorid unter Bildung von *Chlorformanilid*, $C_6H_5.NH.CO.Cl$, welches bei 53 bis 55° schmilzt und beim Erhitzen auf 90 bis 100° in Salzsäure und Phenylisocyanat zerfällt. Mit concentrirtem Ammoniak reagirt das Chlorformanilid unter Bildung von *Monophenylharnstoff*, welcher auch direct aus dem rohen Reactionsproduct gewonnen werden kann. Bei der Reaction von Phosphorpentachlorid auf das Urethan wird ein Zwischenproduct angenommen, welches in Chlorformanilid und Chloräthyl zerfällt:

[1]) Amer. Chem. J. 16, 70—78.



$$C_6H_5.NH.CO.OC_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.NH.CCl_2.OC_2H_5,$$
$$C_6H_5.NH.CCl_2.OC_2H_5 = C_6H_5.NH.COCl + C_2H_5Cl.$$

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde *Anilidochlorameisensäureester*, $C_6H_5.N:CCl.OC_2H_5$ (Siedep. 115 bis 120°), bereitet und mit Salzsäuregas in der Kälte behandelt. Nach einiger Zeit entwickelt sich Aethylchlorid und es entsteht Chlorformanilid. Intermediär bildet sich wohl hier durch Addition von HCl das nämliche Zwischenproduct, $C_6H_5.NH.CCl_2.OC_2H_5$, wie bei der oben angeführten Reaction. Verschiedene ähnlich verlaufende Reactionen können durch die Annahme solcher durch Addition entstandenen Chlorverbindungen erklärt werden. Die Verbindungen der Imidoäther mit Salzsäure, welche leicht in Amide und Chloräthyl zerfallen, können als solche betrachtet werden, z. B.



$$R.C\begin{cases}NH.R\\Cl\\OR_1\end{cases}.$$

gewöhnlich als salzsaure Imidoäther betrachtet. Auch die Bildung und Verseifung von Estern bei Einwirkung von Salzsäure können durch die Annahme derartiger Zwischenproducte,



$$R.C\begin{cases}OH\\Cl\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad R.C\begin{cases}OH\\Cl\\OC_2H_5,\end{cases}$$

erklärt werden. *Ht.*

E. Merck. Ueber einige Oxyphenylurethane[1]). — Als Ergänzung zu früheren Mittheilungen von Mering und Schneegans, sowie von *Mering*, giebt Verfasser einige Daten über eine Anzahl Oxyphenylurethane. Zur Darstellung derselben wurden die Amidophenoläther, welche aus p-Nitrophenolkalium gewonnen werden, mit Chlorameisensäureester umgesetzt. Durch Ausschütteln mit Aether lassen sich die Urethane fast rein erhalten. Es sind gut krystallisirende Verbindungen, die in Wasser wenig löslich sind und sich leicht acetyliren lassen. Folgende Verbindungen werden beschrieben:

| | Schmelzp. |
|---|---|
| p-Oxyphenylmethylurethan, $C_6H_4(OH).NH.CO_2CH_3$ | 116—118° |
| p-Oxyphenylacetyläthylurethan, *Neurodin*, $C_6H_4(O.CO.CH_3).NH.CO_2C_2H_5$ | 87° |
| p-Oxyphenylbenzoyläthylurethan, $C_6H_4(O.CO.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5$ | 137—138° |
| p-Oxyphenylpropylurethan, $C_6H_4(OH).NH.CO_2C_3H_7$ | 102—103° |
| p-Oxyphenylacetylpropylurethan, $C_6H_4(O.COCH_3).NH.CO_2C_3H_7$ | 81—82° |
| p-Oxyphenyl-i-butylurethan, $C_6H_4(OH).NH.CO_2C_4H_9$ | 120° |
| p-Oxyphenylacetyl-i-butylurethan, $C_6H_4(O.CO.CH_3).NH.CO_2C_4H_9$ | 91—92° |

---

[1]) Jahresbericht der Firma f. 1893, S. 1—10; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 468—469.

| | Schmelzp. |
|---|---|
| p-Oxyphenylamylurethan, $C_6H_4(OH).NH.CO_2C_5H_{11}$ | 106—107° |
| p-Oxyphenylbenzylurethan, $C_6H_4(OH).NH.CO_2C_7H_7$ | 155—156° |
| p-Methoxyphenyläthylurethan, $C_6H_4(OCH_3)NH.CO_2C_2H_5$ | 62—63° |
| p-Methoxyphenylpropylurethan, $C_6H_4(OCH_3).NH.CO_2C_3H_7$ | 104—105° |
| p-Aethoxyphenylmethylurethan, $C_6H_4(OC_2H_5).NH.CO_2CH_3$ | 85—87° |
| p-Aethoxyphenyläthylurethan, $C_6H_4(OC_2H_5).NH.CO_2C_2H_5$ | 95° |
| p-Aethoxyphenylacetyläthylurethan, *Thermodin*, $C_6H_4(OC_2H_5).N(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$ | 85—87° |
| p-Aethoxyphenylpropylurethan, $C_6H_4(OC_2H_5).NH.CO_2C_3H_7$ | 87—89° |
| p-Aethoxyphenylamylurethan, $C_6H_4(OC_2H_5).NH.CO_2C_5H_{11}$ (Acetylderivat Schmelzp. 47 bis 48°) | 55—57° |
| p-i-Propyloxyphenylacetyläthylurethan, $C_6H_4(OC_3H_7).N(CO.CH_3)CO_2C_2H_5$ | 76—78° |
| Oxynaphtyläthylurethan, $C_{10}H_6(OH).NH.CO_2C_2H_5$ | — |
| Oxyäthylchinolyläthylurethan, $C_9H_6N(OC_2H_5).NH.CO_2C_2H_5$ | 177—178° |

*Ht.*

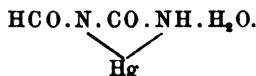
L. W. Dupré in Leopoldshall bei Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Harnstoff. D. R.-P. Nr. 75819 [1]). — Zur Trennung des bei der Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Kaliumcyanat entstehenden Gemisches von *Harnstoff* und Kaliumsulfat wird letzteres als solches oder nach Zufügen von Natriumsulfat als Kaliumnatriumsulfat durch Einleiten von Ammoniak ausgeschieden. *Sd.*

C. Matignon. Ueber einige neue Salze des Harnstoffs [2]). — Verfasser hat das Acetat, Amidoacetat, Malonat und Glycolat des Harnstoffs dargestellt und die Wärmetönung bei ihrer Bildung bestimmt. Zur Bereitung des *Acetats* brachte Verfasser gepulverten Harnstoff in gewöhnliche Essigsäure. Die zuerst gebildeten Klümpchen lösen sich beim Erwärmen auf und beim Abkühlen gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse verfilzter, zerfliefslicher Nadeln. Die Bildungswärme des Salzes ist sehr schwach: $C_2H_4O_2$ (fest) + $CO(NH_2)_2$ (fest) = $C_2H_4O_2.CO(NH_2)_2$ + 1,7 Cal. In der Lösung ist das Salz vollständig dissociirt. Wird Glycocoll in Harnstofflösung gelöst, so gewinnt man beim Verdunsten über Schwefelsäure das *Amidoacetat* in glänzenden Krystallen von der Zusammensetzung $C_2O_2H_3.NH_2.CO(NH_2)_2$. Die Bildungswärme beträgt hier 0,8 Cal. Das *saure Malonat*, $C_3H_4O_4.CO(NH_2)_2$, bildet durchsichtige Krystalle, und das *Glycolat*, $C_2H_4O_3.CO(NH_2)_2$, eine weifse krystallinische Masse. Bei der Bildung des ersten Salzes werden 2,5 Cal., bei der des letzteren 2 Cal. frei. Diese Harnstoffsalze zersetzen sich, wenn sie in einer genügenden Menge Wasser gelöst werden. *Ht.*

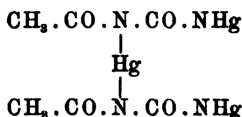
[1]) Patentbl. 15, 582. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 575—576.

F. Chancel. Ueber den Tetrapropylharnstoff [1]). — Die Reaction zwischen Carbonylchlorid und Dipropylamin, in Benzol gelöst, verläuft nach der Gleichung: $COCl_2 + 4NH(C_3H_7)_2 = N(C_3H_7)_2 . CO . N(C_3H_7)_2 + 2NH(C_3H_7)_2, HCl$. Um die Bildung des Chlorids der Dipropylcarbaminsäure, $N(C_3H_7)_2 . CO . Cl$, zu verhindern, mufs ein Ueberschufs des Amins angewandt werden. Der *Tetrapropylharnstoff* ist eine nach Minze riechende, syrupöse Flüssigkeit, die bei 258° ohne Zersetzung siedet. Seine Dichte ist bei 0° 0,905. *Ht.*

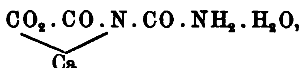
C. Matignon. Metallderivate des Formyl- und Acetylharnstoffs und der Oxalursäure [2]). — In den vom Verfasser untersuchten Acylderivaten des Harnstoffs, Formyl- und Acetylharnstoff, sowie Oxalursäure, läfst sich der Wasserstoff in der Gruppe NH, welche zwischen zwei Carbonylen sich befindet, durch Metalle ersetzen. In einer alkoholischen Lösung des *Formylharnstoffs* erzeugt Quecksilberchlorid, nach Zusatz von etwas Ammoniak, sofort einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung




Der Acetylharnstoff liefert in ähnlicher Weise die Verbindung




Die *Oxalursäure* giebt ein zweibasisches *Calciumsalz*,




wenn ihre Lösung successive mit Calciumchlorid (1 Mol.) und Kaliumhydrat (1 Mol.) versetzt wird. Das Salz scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus. *Ht.*

Arthur Lachmann und Johannes Thiele. Ueber einige Nitramine der Harnstoffgruppe [3]). — Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Harnstoffnitrat erhielt Franchimont statt des zu erwartenden Nitroharnstoffs nur seine Zersetzungsproducte. Aehnlich verlief die Reaction der Salpetersäure auf Urethan und Acetamid. Trotzdem lassen sich derartige einfache Amide leicht nitriren, wenn man Salpetersäureüberschufs vermeidet und in concentrirt

---

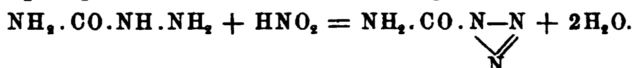
1) Bull. soc. chim. [3] 11, 935—936. — 2) Daselbst, S. 573—575. — 3) Ber. 27, 1519—1520.

schwefelsaurer Lösung arbeitet. Für gute Kühlung ist in allen Fällen Sorge zu tragen. *Nitroharnstoff*, $NO_2.NH.CO.NH_2$, fällt sofort aus, wenn eine kalt bereitete Lösung von Harnstoffnitrat in Schwefelsäure auf Eis gegossen wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, stellt er ein in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer lösliches Pulver dar. Nitroharnstoff ist eine starke Säure. *Nitrourethan*, $NO_2.NH.CO_2C_2H_5$, fällt nicht aus, wenn die schwefelsaure Lösung des Urethans auf Eis gegossen wird, läfst sich aber aus der neutralisirten Lösung mit Aether ausziehen und als Ammoniaksalz ausfällen. Das mit Salzsäure freigemachte Nitramin ist in allen Lösungsmitteln, aufser Ligroin, leicht löslich und schmilzt, aus letzterem umkrystallisirt, bei 64°. *Ht.*

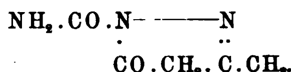
Johannes Thiele und Otto Stange. Ueber Semicarbazid[1]). — Die Darstellung des *Semicarbazids* aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat und seine Isolirung in Form der schwer löslichen Benzaldehydverbindung ist früher von Thiele beschrieben worden. Verfasser haben jetzt die Darstellung dieses Körpers verbessert. Zur Spaltung des *Benzalsemicarbazids* wird dasselbe mit rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und mit soviel Wasser versetzt, dafs alle feste Substanz gelöst wird. Der ausgeschiedene Benzaldehyd wird in der Wärme mit Benzol ausgezogen. Die wässerige Schicht scheidet beim Erkalten den gröfsten Theil des salzsauren Semicarbazids ab, welches aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 173° krystallisirt und in diesem leicht, in Salzsäure weniger löslich ist. Durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung des Salzes wird es in geringem Mafse unter Bildung von Hydrazodicarbonamid und Hydrazin zersetzt. — Wird das saure Filtrat, welches bei der Darstellung des Semicarbazids aus Hydrazin nach Abfiltriren des Hydrazodicarbonamids gewonnen wird, mit Aceton geschüttelt, so scheidet sich die *Acetonverbindung* des Semicarbazids aus. Dieselbe krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmelzp. 186 bis 187°. Durch Salpetersäure wird sie in *salpetersaures Semicarbazid*, $CON_3H_5, HNO_3$, übergeführt, welches in Wasser leicht löslich ist und aus diesem in wasserhaltigen Prismen anschiefst. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Salz wasserfrei und schmilzt bei 123°. *Pikrinsaures Semicarbazid*, $CON_3H_5, C_6H_3N_3O_7$, wird am besten durch Fällen des Hydrochlorids mit Natriumpikrat als schwer löslicher, gelber Niederschlag erhalten. *Ht.*

[1]) Ber. 27, 31—34.

Johannes Thiele und Otto Stange. Ueber Semicarbazid[1]. — Aus den Reactionen des Semicarbazids geht hervor, dafs ihm die Formel $NH_2.CO.NH.NH_2$ zukommt. 1. Semicarbazid reagirt mit salpetriger Säure nach der Gleichung:



2. Das Additionsproduct von Blausäure an Aceton-Semicarbazid giebt durch Oxydation eine Azoverbindung: $NH_2.CO.NH.NH.C(CN)(CH_3)_2 + O = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CN + H_2O$. 3. Aus Semicarbazid und Acetessigester entsteht ein Pyrazolon von der Formel

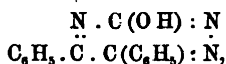


4. Semicarbazid entsteht auch durch directe Nitrirung des Harnstoffs und Reduction des Nitrokörpers. Die Salze des Semicarbazids mit Mineralsäuren werden durch Kochen in geringem Grade unter Bildung von Hydrazinsalz und Hydrazodicarbonamid zerlegt. Beim Kochen der Salze mit Alkalien oder starken Säuren wird die Base glatt in Hydrazin, $CO_2$ und $NH_3$ gespalten. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Semicarbazids dient vortheilhaft die *Benzalverbindung*, welche sich aus dem Reactionsproducte zwischen Kaliumcyanat und neutralen Hydrazinsalzen quantitativ herstellen läfst. Durch Spalten mit Säuren liefert sie das salzsaure Salz und die übrigen Verbindungen des Semicarbazids. Auf diesem Wege kann man aber die freie Basis nicht gewinnen. *Acetonsemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 187° unter Zersetzung. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt. *Salzsaures Semicarbazid*, $NH_2.CO.NH.NH_2.HCl$, krystallisirt in grofsen Prismen vom Schmelzp. 173° unter Zersetzung. In Wasser ist es sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. *Salpetersaures Semicarbazid*, $NH_2.CO.NH.NH_2.HNO_3 + H_2O$, krystallisirt in Wasser in grofsen Prismen vom Schmelzp. 123° unter Zersetzung. Das *Sulfat* (Prismen) schmilzt bei 144°, das *Pikrat* (gelbe Nädelchen) bei ca. 166°. *Salzsaures Semicarbazidkupferchlorid*, $CON_3H_5Cl_2Cu$, fällt auf Zusatz von Kupferchlorid zu einer Lösung des Chlorhydrats als hellblaues, krystallinisches Pulver aus, schwer löslich

---

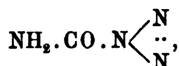
[1]) Ann. Chem. 283, 1—46.

in Wasser und Alkohol. *Salpetersaures Semicarbazidkupfer*, $C_2H_8O_2N_6Cu \cdot 2HNO_3$, aus Semicarbazidnitrat und Kupfernitrat in alkoholischer Lösung; bildet tiefblaue Krystalle. — *o-Nitrobenzalsemicarbazon*, $C_8H_8O_3N_4$, aus dem Chlorhydrat und o-Nitrobenzaldehyd, krystallisirt aus heifsem Wasser in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 256° und ist schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; löst sich in heifser Natronlauge mit rother Farbe auf. *m-Nitrobenzalsemicarbazon*, $C_8H_8O_3N_4$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 246°. *p-Nitrobenzalsemicarbazon*, $C_8H_8O_3N_4 + 2H_2O$, bildet aus Wasser citronengelbe Nadeln. — *Unsymm. 1-2-Diphenyloxytriazin*,

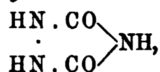


bildet sich beim Kochen von salzsaurem Semicarbazid mit Benzil in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat. Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 218°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol, leicht in verdünnter Natronlauge und heifser Sodalösung. Der *Aethyläther*, $C_{17}H_{15}ON_3$, bildet sich beim Kochen des Natriumsalzes mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Aether-Ligroin in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 105°. — *Semicarbazon des Acetessigesters*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus dem Chlorhydrat und Acetessigester, krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 129°, ist in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich und wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt; beim Erhitzen auf 120° entsteht das 3-Methylpyrazolon vom Schmelzp. 215 bis 216°. — *3-Methylpyrazolon-1-carbonamid*, $C_5H_7O_2N_3$, bildet sich beim Behandeln des Semicarbazons des Acetessigesters mit starker Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln (aus Methylalkoholäther). Schmelzp. 192°, löslich in kaltem Wasser, Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Aether; giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — *(3)-Methylpyrazolon-(1)-carbonyl-β-amidocrotonsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_2ON_2 \cdot CH_3$, entsteht aus dem Semicarbazon des Acetessigesters durch Schütteln mit Acetessigester und sehr verdünnter Sodalösung. Krystallisirt in Prismen vom Schmelzp. 176° unter Zersetzung und ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Methylalkohol, unlöslich in Aether, löslich in verdünnter Soda. Giebt mit Eisenchlorid einen tiefblauen Farbstoff. Wird beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Acetessigester, Ammoniak, Kohlendioxyd und Methylpyrazolon

(Schmelzp. 216°) zersetzt. — *Carbonamid-hydrazo-i-butyronitril*, $NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2CN$, bildet sich aus Acetonsemicarbazid durch Stehenlassen mit starker Blausäure. Tafeln und Prismen (aus Methylalkoholäther). Schmelzp. 144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt ammoniakalisch-alkalische Silberlösung in der Kälte. — *Carbonamid-azo-i-butyronitril*, $C_5H_8ON_4$, aus dem Hydrazonitril durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung, krystallisirt aus Aether in citronengelben Tafeln vom Schmelzp. 78° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, schwer in Chloroform. Wird beim Behandeln mit Natronlauge unter Bildung von Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak und Isopropylcyanid zersetzt. — *Carbonamid-hydrazo-i-butyramid*, $NH_2.CO.NH.NH.C(CH_3)_2.CO.NH_2$, entsteht aus dem Hydrazonitril durch Behandeln mit rauchender Salzsäure. Derbe, hexagonale Krystalle (aus Wasser) vom Schmelzp. 205 bis 206° unter Zersetzung. — *Carbonamid-azo-i-butyramid*, $C_5H_{10}O_2N_4$, bildet sich durch Oxydation des Hydrazoamids und bildet derbe, gelbe Krystalle (aus Wasser) vom Schmelzp. 151°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigäther, sehr schwer in Aether. — *Carbaminsäureazid*,

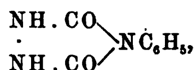



aus salzsaurem Semicarbazid und Natriumnitrit, krystallisirt aus Aether in grossen Prismen vom Schmelzp. 92 bis 93°. Ziemlich löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Bildet beim Kochen mit Wasser oder mit Natronlauge Stickstoffwasserstoffsäure. Das Silbersalz, $CON_4Ag_2$, bildet sich, wenn man die Lösung des Azids mit verdünnter Silberlösung versetzt und Natriumacetat hinzufügt. Es fällt in weifsen, schweren Flocken aus, ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak; sehr explosiv. Carbaminsäureazid entsteht auch durch Behandeln von Hydrazodicarbonamid mit Natriumnitrit und Salzsäure. — *Hydrazodicarbonimid*,




bildet sich unter $NH_3$-Entwickelung beim Erhitzen von Hydrazodicarbonamid auf 200° im Oelbade. Tafeln und Blättchen (aus Wasser) vom Schmelzp. 244 bis 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Es zeigt saure Reaction und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der

Kälte. Giebt mit concentrirter Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln eine rothe Färbung. Das Silbersalz, $C_2H_2O_2N_3Ag$, bildet einen weifsen Niederschlag, der in Wasser etwas, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist. Das Natriumsalz, $C_2H_2O_2N_3Na + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in Tafeln. — *Hydrazodicarbonphenylimid (Hydrazodicarbonanil)*,



aus Hydrazodicarbonamid und salzsaurem Anilin bei 220° neben Diphenylharnstoff. Prismen (aus Wasser) vom Schmelzp. 203°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. *Min.*

Th. Curtius und K. Heidenreich. Hydrazide der Kohlensäure und der geschwefelten Kohlensäuren [1]. — Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff oder auf Kohlensäureester entstehen je nach den Bedingungen: *Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid)*, $NH_2.CO.NH.NH_2$, *Hydrazidicarbonamid*, $NH_2.CO.NH-NH.CO.NH_2$, und *Carbohydrazid (Carbazid)*, $NH_2.NH.CO.NH.NH_2$. *Semicarbazid* entsteht durch dreistündiges Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol von etwas nebenbei entstandenem Hydrazidicarbonamid gereinigt. Farblose, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Prismen, welche Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reduciren und beim Schütteln mit Benzaldehyd die schon von Thiele beschriebene Benzalverbindung $NH_2.CO.N_2H:CH.C_6H_5$ vom Schmelzp. 214° liefern. *Semicarbazidnitrat*, aus Semicarbazid beim Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure bei etwa 40° erhalten, bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Tafeln, welche bei 125° unter Gasentwickelung schmelzen. Durch Diazotiren entsteht aus dem Salz *Diazosemicarbazidnitrat*, $NH_2.CO-NH-N:N.NO_3$, glänzende, farblose Tafeln vom Schmelzp. 75 bis 76°, welche beim Erhitzen verpuffen und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure liefern. *Hydrazidicarbonamid* entsteht aus 2 Mol. Semicarbazid beim Erhitzen unter Abspaltung von Hydrazin, welches selbst hierbei in Stickstoff und Ammoniak zerfällt, gleich wie Biuret sich aus Harnstoff unter Ammoniakabspaltung bildet. Dargestellt wird die Verbindung durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Hydrazinhydrat im Rohr auf 130 bis 150°. Dieselbe ist identisch mit

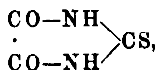
[1] Ber. 27, 55—58.

der von Thiele untersuchten Substanz und liefert durch Oxydation mit Chromsäure Azodicarbonamid. *Carbohydrazid (Carbazid)* wird durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureester im Rohr bei 100° erhalten. Farblose, bei 152 bis 153° schmelzende Krystalle aus Alkohol, wirkt reducirend und liefert eine Dibenzalverbindung vom Schmelzp. 198°. Aus Schwefelkohlenstoff und Hydrazinhydrat entsteht in der Kälte das Diammoniumsalz der *Dithiocarbazinsäure*, $SH.CS-NH-NH_2$, als weifse, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 124° unter Zersetzung schmelzende Prismen. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Mit Schwermetallsalzen giebt sie unlösliche Niederschläge. Das Silbersalz ist ein hellgelbes und lichtbeständiges, das Bleisalz ein citronengelbes Pulver. Die freie Säure konnte bisher noch nicht dargestellt werden. *Kp.*

A. Michael. Beiträge zur Kenntnifs der Ringbildung bei organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen[1]). — Aus Natriumäthylat, Guanidinrhodanid und Kohlensäureäthylester erhält man den von Nencki[2]) dargestellten *Guanidodicarbonsäureäther*, $CN_3H_3(CO_2C_2H_5)_2$, vom Schmelzp. 161 bis 162° und den gleichfalls von Nencki beschriebenen *Guanidomonocarbonsäureäther*, $CN_3H_4CO_2C_2H_5$, welcher wasserfrei bei 112 bis 115°, wasserhaltig bei 98 bis 100° schmilzt. Eine Ringschliefsung konnte nicht beobachtet werden. — Aus Oxalsäureäthylester, Natriumäthylat und Guanidinrhodanid erhält man *Oxalylguanidin*,

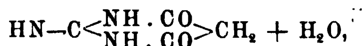



welches aus heifsem Wasser in weifsen Prismen krystallisirt und im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen unter Zersetzung bei 266 bis 268° schmilzt. Im offenen Röhrchen schmilzt es bei 320° noch nicht. — Oxalylguanidin entsteht auch durch Einwirkung von Oxalsäureäther auf freies Guanidin. Bei Anwendung von Guanidincarbonat erhält man neben Oxalylguanidin das *Guanidinsalz der Aetheroxalsäure*, $CO_2C_2H_5.CO_2.NH_2C(NH_2)_2$, welches reguläre Würfel darstellt und bei raschem Erhitzen bei 134 bis 136° schmilzt und bei ca. 165° in Wasser, Alkohol und Oxalylguanidin zerfällt. Durch Behandlung von Thioharnstoff mit Natriumäthylat und Oxalsäureäther entsteht *Thioparabansäure*,




[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 26—43. — [2]) Ber. 7, 1588; JB. f. 1874, S. 819.

weifse, in Wasser schwer lösliche prismatische Platten. — Aus Guanidinrhodanid, Malonsäureäthylester und Natriumäthylat erhält man *Malonylguanidin*,



welches aus Wasser in gelblichen, prismatischen Platten krystallisirt und leicht in Malonsäure und Guanidin zerlegt wird, schmilzt bei 310° noch nicht. Aus Malonsäureäther und freiem Guanidin erhält man das Guanidinsalz des Malonylguanidins, $C_4N_3H_5O_2CN_3H_5$. Mit Guanidincarbonat erhält man unter $CO_2$-Entwickelung Malonylguanidin. Aus Natriummalonsäureester und Thioharnstoff erhält man das Natriumsalz der Thiobarbitursäure, $C_4N_2SO_2H_3Na + 2H_2O$, weifse, dünne, rhombische Platten. Die freie *Thiobarbitursäure*,



krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen, sechsseitigen Blättern und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 235° unter Zersetzung. — Bernsteinsäureäthylester bildet mit Guanidinrhodanid und Natriumäthylat einen Körper $C_7H_{13}O_3N_3$, welcher aus heifsem Wasser in weifsen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 191° krystallisirt. Mit freiem Guanidin entsteht die Verbindung $C_{11}H_{23}O_6N_9$, welche kleine Prismen bildet, bei 300° noch nicht schmilzt und mit verdünnter Salzsäure den Körper $C_5H_9N_3O_3$ (weifse Nadeln aus Wasser) vom Schmelzp. 184 bis 185° liefert. Letzterer Körper ist das *saure Guanid der Bernsteinsäure*, $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2.NH.C:N_2H_3$, während die Muttersubstanz $C_{11}H_{23}O_6N_9$ das zugehörige Guadininsalz ist. Aus Bernsteinsäureäther und Guanidincarbonat entsteht das *Guanidinsalz der Aetherbernsteinsäure*, $CO_2C_2H_5.CH_2.CH_2.CO_2.NH_3.C:N_2H_3$, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 136 bis 138° krystallisirt. Durch Behandeln von Acetessigester mit einer Guanidinrhodanid-Natriumäthylatlösung entsteht das von Jaeger dargestellte *Methylimidouracil*, $C_5H_7ON_3$, vom Schmelzp. 298 bis 299° bei raschem Erhitzen. Aus Phenylsenföl, Guanidinrhodanid und Natriumäthylat erhält man den von Bamberger erhaltenen *Guanylphenylthioharnstoff* vom Schmelzp. 175 bis 176°. Mit Phenylisocyanat erhält man *Biphenylcarbaminylguanidin*, $HN.C(NHCONHC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in weifsen Prismen vom Schmelzp. 174 bis 175° krystallisirt und in heifsem Wasser schwer löslich ist. Das *saure Guanid der Phtalsäure*, $C_6H_4(CO_2H).CO.NH.C:N_2H_3$, entsteht aus der Guanidinäthylatlösung und Phtalsäureanhydrid und

krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 202 bis 203°. Mit Benzil erhält man den Körper $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.C:N_2H_3$, weifse Platten aus Alkohol, wenig löslich in Wasser; der Schmelzpunkt liegt über 300°. *Min.*

G. Pellizari und G. Cuneo. Amidoguanidin und seine Alkylderivate[1]). — Durch Reduction des Nitroguanidins erhielt Thiele Amidoguanidin[2]). Verfasser haben dieselbe Base durch Einwirkung von Cyanamid auf Hydrazin dargestellt: $CN.NH_2 + NH_2.NH_2 = NH_2.C(NH).NH.NH_2$. Die Salze der so gewonnenen Base stimmen in ihren Eigenschaften vollkommen mit den von Thiele beschriebenen überein. Durch Einwirkung von Cynamid auf o-Tolylhydrazinchlorhydrat bildet sich das Hydrochlorid des *o-Tolylamidoguanidins*, $NH_2.C(NH).NH.NHC_7H_7$, welches dem früher beschriebenen Anilguanidin entspricht. In ähnlicher Weise wurden *p-Tolylamidoguanidin*, sowie *α-* und *β-Naphtylamidoguanidin*, $NH_2.C(NH).NH.NHC_{10}H_7$, als Hydrochloride gewonnen. Verschiedene Salze dieser Basen wurden dargestellt. Die freien Basen konnten nicht erhalten werden, weil sie sich sehr leicht verändern. Bei Einwirkung von Cyanamid auf zweifach substituirte Hydrazine entstehen disubstituirte Amidoguanidine, wie *Aethylphenylamidoguanidin*, $NH_2.C(NH).NH.N(C_6H_5)C_2H_5$, und *Phenylamidomethylguanidin*, $NH_2.C(NH).N(CH_3).NH.C_6H_5$. *Ht.*

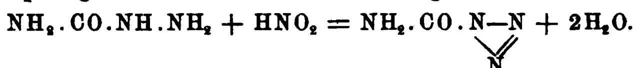
N. Kurnakoff. Ueber zusammengesetzte Metallbasen[3]). — *Metallverbindungen des Thiocarbamids.* Beim Vermischen von Kaliumplatinchlorürlösung mit Thiocarbamid resultiren mehrere Producte. Bei Ueberschufs des letzteren entstehen Niederschläge von der Zusammensetzung $PtCl_2.2u$ und $PtCl_2.u$ ($u = CSN_2H_4$), welche beim Erwärmen mit der Thiocarbamid enthaltenden Lösung in das lösliche Salz $PtCl_2.4u$ übergehen. Dieses Salz, welches der ersten Reiset'schen Base, $PtCl_2.4NH_3$, analog zusammengesetzt ist, krystallisirt aus Wasser in langen, schwefelgelben Nadeln, welche über 100° unter Zersetzung schmelzen. Das Verhalten dieser Verbindung zu verschiedenen Reagentien weist auf eine besondere Beständigkeit des Complexes $Pt(CSN_2H_4)_4$ hin. Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung. Durch Umsetzung mit Säuren und Salzen lassen sich andere complexe Salze gewinnen. Bei Einwirkung von Schwefelsäure bildet sich das beinahe unlösliche

---

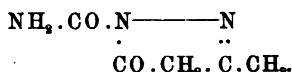
[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 450—467; L'Orosi 17, 73—89. — [2]) Ann. Chem. 270, 1; JB. f. 1892, S. 914. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 565—618; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 460—462.

*Sulfat*, $PtSO_4.4u$, welches beim vorsichtigen Erwärmen mit Baryumnitratlösung in das *Nitrat*, $Pt(NO_3)_2.4u$, übergeht. Das letztere scheidet sich in grofsen, gelben Krystallen aus. Platinchlorid giebt einen dunkelrothen Niederschlag von dem unlöslichen *Chloroplatinat* oder *Chloroplatinit*, $PtCl_2.4u.PtCl_4$ oder $PtCl_4.4u.PtCl_2$. Das oben erwähnte Salz $PtCl_2.2u$ ist weniger beständig. Dasselbe stellt einen rothgelben Niederschlag dar, welcher sich beim Stehen unter Wasser allmählich zersetzt. Mit Pyridin verbindet es sich zu einem weifsen krystallinischen Pulver von der Zusammensetzung $PtCl_2.2u.2C_5H_5N$. Die *Palladiumverbindung*, $PdCl_2.4u$, wird ganz analog der Platinverbindung in Form hellrother Prismen erhalten. Die *alkylsubstituirten Thioharnstoffe* normaler Structur bilden mit Platinchlorür sehr leicht Salze analog zusammengesetzter complexer Basen. Die vom Typus $PtCl_2.2u$ sind hier ziemlich beständig und ihre Beständigkeit wächst mit der Anzahl der im Harnstoff enthaltenen Alkyle. Die an Harnstoff reicheren Salze, $PtCl_2.4u$, sind gelbe, krystallinische, in Wasser lösliche Verbindungen, die von Schwefelsäure in Sulfate übergeführt werden. Es wurden die Verbindungen des *Methyl-*, *Aethyl-*, *Diäthyl-* und *Triäthylthiocarbamids* untersucht. — *Salze gemischter Basen.* Das Hydrochlorid der zweiten Reiset'schen Base $\beta$-$PtCl_2.2NH_3$ löst sich in Gegenwart von Thiocarbamid in Wasser beim Erwärmen leicht auf. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten oder nach Zusatz von Salzsäure $PtCl_2.2NH_3.2CSN_2H_4$ in Form schneeweifser Nadeln aus. Demselben Typus entspricht die Verbindung $PtCl_2.2C_5H_5N.2CSN_2H_4$, welche aus dem Pyridinsalze $\beta$-$PtCl_2.2C_5H_5N$ entsteht. Die isomeren $\alpha$-Verbindungen geben unter gleichen Umständen nur Salze mit 4 Mol. des Thiocarbamids. Die Fähigkeit des Thiocarbamids, complexe Salze zu liefern, erklärt Verfasser durch das Vorhandensein der Gruppe $CSNH_2$, bezw. $C(NH)SH$, denn auch aus den Thioamiden und Thiourethanen lassen sich derartige Verbindungen darstellen, z. B. mit *Thioacetamid*, $PtCl_2.4CH_3.CSNH_2$. Diese Salze sind den Thioharnstoffverbindungen ähnlich, besitzen aber eine geringere Beständigkeit. Auch mit Palladiumchlorid und Kupferchlorür vereinigt sich das Thioacetamid. Die im letzteren Falle erhaltene Verbindung, welche bei Thioharnstoff unbekannt ist, besitzt die Zusammensetzung $CuCl.4Ac$. Nach demselben Typus ist auch der Körper zusammengesetzt, welcher bei Zusatz von Kaliumplatinchlorürlösung zu einer warmen, alkoholischen Lösung von *Xanthogenamid* entsteht. Die gewonnenen, grofsen, durchsichtigen Krystalle besitzen die Zusammensetzung $PtCl_2.4NH_2.CS.OC_2H_5 + C_2H_6O$.

Johannes Thiele und Otto Stange. Ueber Semicarbazid[1]. — Aus den Reactionen des Semicarbazids geht hervor, dafs ihm die Formel $NH_2.CO.NH.NH_2$ zukommt. 1. Semicarbazid reagirt mit salpetriger Säure nach der Gleichung:



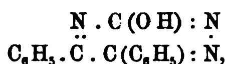
2. Das Additionsproduct von Blausäure an Aceton-Semicarbazid giebt durch Oxydation eine Azoverbindung: $NH_2.CO.NH.NH.C(CN)(CH_3)_2 + O = NH_2.CO.N:N.C(CH_3)_2.CN + H_2O$. 3. Aus Semicarbazid und Acetessigester entsteht ein Pyrazolon von der Formel



4. Semicarbazid entsteht auch durch directe Nitrirung des Harnstoffs und Reduction des Nitrokörpers. Die Salze des Semicarbazids mit Mineralsäuren werden durch Kochen in geringem Grade unter Bildung von Hydrazinsalz und Hydrazodicarbonamid zerlegt. Beim Kochen der Salze mit Alkalien oder starken Säuren wird die Base glatt in Hydrazin, $CO_2$ und $NH_3$ gespalten. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Semicarbazids dient vortheilhaft die *Benzalverbindung*, welche sich aus dem Reactionsproducte zwischen Kaliumcyanat und neutralen Hydrazinsalzen quantitativ herstellen läfst. Durch Spalten mit Säuren liefert sie das salzsaure Salz und die übrigen Verbindungen des Semicarbazids. Auf diesem Wege kann man aber die freie Basis nicht gewinnen. *Acetonsemicarbazon*, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 187° unter Zersetzung. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt. *Salzsaures Semicarbazid*, $NH_2.CO.NH.NH_2.HCl$, krystallisirt in grofsen Prismen vom Schmelzp. 173° unter Zersetzung. In Wasser ist es sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. *Salpetersaures Semicarbazid*, $NH_2.CO.NH.NH_2.HNO_3 + H_2O$, krystallisirt in Wasser in grofsen Prismen vom Schmelzp. 123° unter Zersetzung. Das *Sulfat* (Prismen) schmilzt bei 144°, das *Pikrat* (gelbe Nädelchen) bei ca. 166°. *Salzsaures Semicarbazidkupferchlorid*, $CON_3H_5Cl_2Cu$, fällt auf Zusatz von Kupferchlorid zu einer Lösung des Chlorhydrats als hellblaues, krystallinisches Pulver aus, schwer löslich

[1]) Ann. Chem. 283, 1—46.

in Wasser und Alkohol. *Salpetersaures Semicarbazidkupfer*, $C_2H_8O_2N_6Cu.2HNO_3$, aus Semicarbazidnitrat und Kupfernitrat in alkoholischer Lösung; bildet tiefblaue Krystalle. — *o-Nitrobenzalsemicarbazon*, $C_8H_8O_3N_4$, aus dem Chlorhydrat und o-Nitrobenzaldehyd, krystallisirt aus heifsem Wasser in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 256° und ist schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; löst sich in heifser Natronlauge mit rother Farbe auf. *m-Nitrobenzalsemicarbazon*, $C_8H_8O_3N_4$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 246°. *p-Nitrobenzalsemicarbazon*, $C_8H_8O_3N_4 + 2H_2O$, bildet aus Wasser citronengelbe Nadeln. — *Unsymm. 1-2-Diphenyloxytriazin*,



bildet sich beim Kochen von salzsaurem Semicarbazid mit Benzil in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat. Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 218°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol, leicht in verdünnter Natronlauge und heifser Sodalösung. Der *Aethyläther*, $C_{17}H_{15}ON_3$, bildet sich beim Kochen des Natriumsalzes mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Aether-Ligroin in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 105°. — *Semicarbazon des Acetessigesters*, $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.COOC_2H_5$, aus dem Chlorhydrat und Acetessigester, krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 129°, ist in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich und wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt; beim Erhitzen auf 120° entsteht das 3-Methylpyrazolon vom Schmelzp. 215 bis 216°. — *3-Methylpyrazolon-1-carbonamid*, $C_5H_7O_2N_3$, bildet sich beim Behandeln des Semicarbazons des Acetessigesters mit starker Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln (aus Methylalkoholäther). Schmelzp. 192°, löslich in kaltem Wasser, Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Aether; giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — *(3)-Methylpyrazolon-(1)-carbonyl-β-amidocrotonsäureester*, $C_2H_5O_2C.CH:C(CH_3).NH.CO.C_3H_2ON_2.CH_3$, entsteht aus dem Semicarbazon des Acetessigesters durch Schütteln mit Acetessigester und sehr verdünnter Sodalösung. Krystallisirt in Prismen vom Schmelzp. 176° unter Zersetzung und ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Methylalkohol, unlöslich in Aether, löslich in verdünnter Soda. Giebt mit Eisenchlorid einen tiefblauen Farbstoff. Wird beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Acetessigester, Ammoniak, Kohlendioxyd und Methylpyrazolon

oben referirten Untersuchungen von Miolati haben die Verfasser die relative Beständigkeit einiger am Stickstoff alkylirten und alphylirten Succinimide durch Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit bei der ringspaltenden Wirkung der Natronlauge ermittelt. Die erhaltenen Werthe für Ac (s. o.) waren folgende:

| | |
|---|---|
| Methylsuccinimid . . . . . . | 0,2263 |
| Aethylsuccinimid . . . . . . | 0,8426 |
| n-Propylsuccinimid . . . . . | 0,0555 |
| Allylsuccinimid . . . . . . . | 0,2817 |
| Phenylsuccinimid . . . . . . | 2,2681 |
| p-Tolylsuccinimid . . . . . . | 1,1210 |
| Benzylsuccinimid . . . . . . | 0,2759. |

Die Beständigkeit des Succinimids wird also durch die Substitution wesentlich vermindert. Am stärksten wirkt Phenyl, wie dies auch in anderen Fällen beobachtet worden ist. *Ht.*

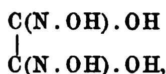
Edmund H. Miller. Succinimid[1]). — Nach einer Besprechung der bisher bekannten Methoden zur Darstellung des Succinimids, sowie der Frage über die Constitution desselben, berichtet Verfasser über seine eigenen Versuche auf diesem Gebiet, welche zur Auffindung dreier neuen Methoden zur Gewinnung des *Succinimids* führten. Die Verbindung bildet sich 1. beim Erhitzen von Aethylencyanid mit Essigsäure in geschlossenen Röhren auf 180 bis 200°: $C_2H_4(CN)_2 + CH_3.CO_2H = C_2H_4(CO)_2NH + CH_3.CN$, 2. beim Erhitzen von Bernsteinsäure und Acetonitril unter gleichen Umständen: $C_2H_4(CO.OH)_2 + CH_3.CN = C_2H_4(CO)_2NH + CH_3.CO_2H$, sowie 3. unter ähnlichen Bedingungen aus Aethylencyanid und Bernsteinsäure: $C_2H_4(CN)_2 + C_2H_4(CO.OH)_2 = 2C_2H_4(CO)_2NH$. Ein isomeres (unsymmetrisches) Succinimid wurde bei diesen Reactionen nicht gebildet. Durch kryoskopische Untersuchung wurde das Molekulargewicht des Succinimids zu 99 festgestellt. — Verfasser hat weiter Versuche angestellt, um die β-Cyanpropionsäure aus β-Jodpropionsäure und deren Ester durch Einwirkung von Cyankalium zu gewinnen, aber ohne Erfolg. *Ht.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Succinimids und substituirter Succinimide. D. R.-P. Nr. 74017[2]). — Succinimid und p-Aethoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimid werden in essigsaurer Lösung mit Jod und Jodkalium behandelt. Das *Jodderivat des Succinimids*, $C_4H_5O_2N.J_3.KJ$, krystallisirt in Tafeln oder monoklinen Prismen von rothbrauner Farbe und schmilzt bei 145°. Die *Jodderivate des p-Aethoxy- und p-Methoxyphenylsuccin-*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 433—462. — [2]) Patentbl. 15, 318.

*imids*, ($C_4H_4O_2N.C_6H_4.OC_2H_5.J_2.KJ$), bilden rubinrothe, bei 175° bezw. 150° schmelzende Krystalle. *Sd.*

A. Hantzsch. Ueber die Bildung von Hydroxamsäuren aus Säureäthern [1]. — Die Hydroxamsäuren lassen sich in der nämlichen Weise wie die Säureamide darstellen, wenn man statt Ammoniak Hydroxylamin anwendet. Die Parallele war indessen bis jetzt insofern nicht vollständig, als nicht alle Säureester, sondern nur einige der aromatischen Reihe sich glatt in Hydroxamsäuren überführen liefsen. Wie Verfasser gefunden hat, lassen sich indessen die Fettsäureester, sowohl der Mono- als Dicarbonsäuren, durch Hydroxylamin in wässerig-alkalischer Lösung nahezu quantitativ in Hydroxamsäuren verwandeln. Am zweckmäfsigsten werden, wenigstens bei den Dicarbonsäuren, die Ester mit concentrirter Hydroxylaminlösung und dann mit überschüssigem Alkali oder mit Ammoniakgas digerirt. Die entstandenen schwer löslichen Kalium-, bezw. Ammonsalze werden durch Salzsäure oder Essigsäure in die freien Hydroxamsäuren übergeführt. Diese Methode wurde durch einen Zufall entdeckt. Ein von Kahlbaum bezogener Oxalessigester reagirte nämlich mit Hydroxylamin beim Einleiten von Ammoniakgas unter Bildung eines hydroxamsauren Ammoniumsalzes, welches aus reinem Oxalessigester nicht erhalten werden konnte, und also einer Verunreinigung desselben entstammen mufste. Welche diese Verunreinigung war, konnte nicht sicher ermittelt werden, es zeigte sich aber, dafs sowohl Malonsäureester als Oxalester unter den angeführten Umständen mit Hydroxylamin reagiren. *Oxaldihydroxamsäure*,




entsteht nahezu quantitativ beim Schütteln von Oxalester mit einer wässerigen neutralen Hydroxylaminlösung, welche in diesem einzigen Falle nicht alkalisch zu sein braucht. Die Säure schmilzt bei 165° (nicht 105°, wie Lossen angiebt). Die *Malondihydroxamsäure*, $CH_2(C:NOH.OH)_2$, in alkalischer Lösung bereitet, wird durch Ammoniakgas als mikrokrystallinisches Ammonsalz (Schmelzp. 141°) gefällt. Die freie Säure krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 154 bis 155°. Durch längeres Kochen des malondihydroxamsauren Ammoniums bildet sich das *Ammonsalz der Malonmonohydroxamsäure*, $CO_2NH_4.CH_2.C(NOH).OH$. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Bernsteinsäureester, worüber

[1]) Ber. 27, 799—804.

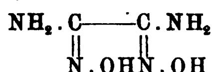
Urbahn später berichten wird, verläuft wie beim Malonsäureester. Essigester und Hydroxylamin liefern ganz analog die schon von C. Hoffmann und Miolati beschriebene Acethydroxamsäure. *Ht.*

W. Lossen. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin und Aethoxylamin auf Oxaläther [1]). — Verfasser hat die von H. Lossen erwähnte isomere *Oxalylhydroxamsäure* in Form einiger ihrer Salze isolirt. Salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.) wurde in gesättigtem Barytwasser (1 Mol.) aufgelöst und Oxaläther (1 Mol.) zugesetzt. Das erhaltene *Baryumsalz* hat die Zusammensetzung $(C_2H_3N_2O_4)_2Ba$, während das entsprechende Salz der Oxalhydroxamsäure die Formel $C_2H_2N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ besitzt. Das *Calciumsalz* entspricht der Formel $C_2H_2N_2O_4Ca + 4H_2O$ und das *Kupfersalz* $C_2H_2N_2O_4Cu + H_2O$. Von der gewöhnlichen Oxalylhydroxamsäure unterscheidet sich die isomere (?) Säure weiter durch die Explosivität ihrer Salze, sowie dadurch, daſs sie sich aus den Salzen nicht isoliren läſst. — Verfasser hat auch Versuche angestellt, um die günstigsten Bedingungen, unter welchen sich die Oxalylhydroxamsäure bildet, zu ermitteln. Am besten läſst man 1 Mol. Oxaläther in eine 4proc. methylalkoholische Lösung von 3 Mol. freiem Hydroxylamin eintropfen. Der gröſste Theil der Säure scheidet sich als Hydroxylaminsalz ab, der Rest kann durch alkoholisches Ammoniak niedergeschlagen werden. — *Salze und Derivate der Hydroxyloxaminsäure*, $CO_2H.CO.NH.OH$ (Oxalmonohydroxamsäure). Zu einer Auflösung von Hydroxylaminhydrochlorid wurde alkoholische Kalilauge gegeben, das ausgeschiedene Kaliumchlorid entfernt und Oxaläther zugefügt. Das bei Zusatz von Kalilauge ausgeschiedene *Kaliumsalz*, $C_2H_2NO_4K$, sowie das in entsprechender Weise erhaltene *Natriumsalz*, $C_2H_2NO_4Na$, reagiren schwach alkalisch und sind explosiv. In etwas abweichender Weise wurde ein *Kaliumsalz*, $C_2HNO_4K_2 . \frac{1}{2}H_2O$, erhalten. Oxalsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung und Hydroxylamin reagiren unter Bildung von *Hydroxyloxaminsäuremethylester*, $C_2H_2NO_4.CH_3$, ein hygroskopischer, bei 120° schmelzender Körper. Der Ester bildet Salze, ohne daſs die Methylgruppe austritt. — *Aethoxylamin* und *Oxaläther* wirken auf einander unter Bildung von *äthylhydroxamsaurem Aethyl*, $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_2$, ein, welches saure Eigenschaften besitzt und bei 153° schmilzt. Verschiedene Salze desselben wurden dargestellt und analysirt. — Die Einwirkung von Aethyljodid auf oxalylhydroxamsaures Silber führte zu einer *vierfach äthylirten Oxalylhydroxam-*

[1]) Ber. 27, 1105—1114.

*säure*, $C_2H_2N_2O_4(C_2H_5)_4$. Diese, sowie die entsprechende Methylverbindung, sind nicht erstarrende Oele. *Ht.*

A. F. Holleman. Beobachtungen über das Oxalendiamidoxim [1]). — Die Versuche, das Oxalendiamidoxim,



durch Oxydation in Diamidoglyoximperoxyd zu überführen, waren ohne Erfolg. Es kamen Ferricyankalium, Brom in alkalischer Lösung, Salpetersäure und salpetrige Säure in Anwendung. Im letztangeführten Falle bildet sich Oxamid. Concentrirte, kalte Salpetersäure löst das Diamidoxim klar auf, nach einigen Minuten scheiden sich aber schöne Krystalle des *Dinitrats des Oxalendiamidoxims*, $(C_2H_6N_4O_2)$, $2HNO_3$, aus. Das *Dibenzoyloxalendiamidoxim*, $C_2(NH_2)_2(N.O.C_7H_5O)_2$, welches fast quantitativ nach Baumann-Schotten's Methode gewonnen wird, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 222°. Den von E. Fischer [2]) beim Erhitzen des Oxalendiamidoxims mit Salzsäure erhaltenen Körper hat Verfasser als *Oxalenmonoamidoxim*, $NH_2.C(N.OH).CO_2H$, erkannt. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 158° und löst sich nur wenig in Alkohol. Ferner werden in der Abhandlung noch das Pikrat des Oxalendiamidoxims, sowie einige Salze des Succinendiamidoxims erwähnt. *Ht.*

---

## Harnsäure. Purine.

Walter Techow. Ueber die Verwandlungen des Dimethylalloxans [3]). — *Dimethyldialursäure*, $CO<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}>CH.OH$, entsteht durch Reduction der Amalinsäure mit Natriumamalgam. Krystallisirt aus verdünnter, heifser Salzsäure in derben Prismen. Schmelzp. 170° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte und wird durch den Luftsauerstoff zu Amalinsäure oxydirt. Das Kaliumsalz, $C_6H_7O_4N_2K$, ist in Wasser sehr leicht löslich und färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft tief blau. Das Baryumsalz, $C_{12}H_{14}O_8N_4Ba + 2H_2O$, bildet mikroskopische Krystalle. — *Dichlordimethylbarbitursäure*, $CO(N[CH_3].CO)_2CCl_2$, bildet sich durch Erhitzen der Amalinsäure mit

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 80—87. — [2]) Ber. 22, 1932; JB. f. 1889, S. 1255. — [3]) Ber. 27, 3082—3089.

Phosphorpentachlorid auf 180°. Weifse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 157°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser, mit Alkalien oder Silberoxyd entsteht Dimethylalloxan. — *Dimethylbarbitursäure*, $CO(N[CH_3].CO)_2CH_2$, entsteht aus ihrer Dichlorverbindung durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium. Weifse Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzp. 123°; das Kaliumsalz, $C_6H_7O_3N_2K$, bildet Nadeln. — *Dimethylviolursäure*, $CO(N[CH_3].CO)_2C:N.OH$, aus Dimethylalloxan und Hydroxylaminchlorhydrat, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 124°. Wird durch heifse Salzsäure in Hydroxylamin und Dimethylalloxan gespalten, liefert bei der Reduction Dimethyluramil und hat stark saure Eigenschaften. Das Kaliumsalz, $C_6H_6O_4N_3K$, bildet eine flockige, blauviolette Krystallmasse; das Ammoniumsalz, $C_6H_{10}O_4N_4 + H_2O$, besitzt eine tiefrothe Farbe; das Baryumsalz, $C_{12}H_{12}O_8N_6Ba + H_2O$, ist ein schwerer rother Niederschlag. — *Dimethylnitrobarbitursäure*, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NO_2$, entsteht durch Behandeln von Dimethylviolursäure mit heifser, starker Salpetersäure. Mikrokrystallinische, weifse Masse (aus Aceton). Schmelzp. 148°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Essigäther und Aceton. Durch Reduction geht sie in Dimethyluramil über. Das Natriumsalz, $C_6H_6O_5N_3Na + 4H_2O$, bildet feine, gelbe Prismen. — *Dimethylthionursäure*, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NH.SO_3H$. Das Ammoniumsalz, $C_6H_{12}O_6N_4S + 2H_2O$, entsteht, wenn eine concentrirte Ammoniaklösung mit Schwefeldioxyd gesättigt, mit festem Ammoniumcarbonat und mit Dimethylalloxan versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nadeln. Schmelzp. ca. 180° unter Zersetzung. Das Baryumsalz, $C_6H_7O_6N_3SBa$, bildet seideglänzende Krystalle. Die freie Dimethylthionursäure bildet eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. — *Dimethyluramil*, $CO(N[CH_3]CO)_2CH.NH_2$, entsteht durch Behandeln von dimethylthionursaurem Ammon mit rauchender Salzsäure. Weifse, seideglänzende Flocken. Schmelzp. ca. 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft dunkelroth. Reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung. Das Chlorhydrat ist unbeständig; das Platindoppelsalz, $(C_6H_9O_3N_3)_2H_2PtCl_6$, bildet gelbe Prismen. — *Dimethylpseudoharnsäure*, $CO(N[CH_3].CO)_2CH.NH.CO.NH_2$, bildet sich durch Erwärmen von Dimethyluramil mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcyanat auf dem Wasserbade und Uebersättigen mit Salzsäure. Weifse Krystalle. Schmelzp. ca. 210° unter Zersetzung. Leicht löslich in

heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Salpetersäure in Dimethylalloxan und Harnstoff gespalten. Das Kaliumsalz, $C_7H_9O_4N_4K + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich; das Kupfersalz, $(C_7H_9O_4N_4)_2Cu + 2H_2O$, ist ein hellgrüner Niederschlag. *Min.*

C. Matignon. Ueber das Harnsäurehydrat [1]. — Verfasser wies darauf hin, dafs man das von Fritzsche [2]) durch vorsichtiges Fällen einer Lösung sehr unreiner Harnsäure in Borax mit Salzsäure in Krystallen von einem halben Centimeter Länge erhaltene *Harnsäurehydrat*, $C_5H_4N_4O_3 . 2H_2O$, mit reiner Harnsäure nicht bekommt, wenn man dieselbe aus ihren verdünnten alkalischen Lösungen ausfällt, indem man hier stets anfangs einen flockigen Niederschlag erhält, welcher sich dann allmählich in krystallinische Blättchen umwandelt. Durch thermochemische Untersuchung dieses Vorganges wies Verfasser dann nach, dafs die Harnsäure sich aus ihren verdünnten Salzlösungen ebenfalls in der Form ihres Hydrates, wahrscheinlich $C_5H_4N_4O_3 . 2H_2O$, abscheidet, welches also in dem anfänglichen, flockigen Niederschlage vorläge, der sich dann allmählich in die krystallisirte, wasserfreie Säure umwandelt. *Wt.*

Ernst Bryk. Ueber die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure [3]. — Nach den Versuchen des Verfassers hängt die Wirkung des Jods auf alkalische Harnsäurelösungen stark von den Mengen der in Reaction tretenden Componenten, aufserdem aber noch von der Temperatur ab. Wird nur wenig überschüssige Kalilauge angewandt, so dafs wenig mehr als 2 Mol. KOH vorhanden sind, so entsteht in der Kälte ein in Wasser unlöslicher Körper, dessen Zusammensetzung von derjenigen der Harnsäure stark abweicht und dessen Sauerstoffgehalt viel gröfser ist als derjenige der Harnsäure; in der Wärme saures, harnsaures Kali, Kohlendioxyd und Ammoniak. Läfst man aber das Verhältnifs obwalten: 4 Mol. KOH : 2 Atome Jod : 1 Mol. Harnsäure, so bildet sich *Allantoin* und Kohlendioxyd mit ziemlich grofser Ausbeute (40 bis 50 Proc.). *Min.*

E. Edv. Sundwick. Ueber Uroxansäure und Oxonsäure [4]. — Verfasser veröffentlichte folgende Methode zur Darstellung der *Alkaliuroxanate*: 100 g Harnsäure werden in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lösung von etwa 66 g Natriumhydroxyd in 2000 ccm Wasser eingetragen, und die Lösung nach dem Abkühlen bis auf die gewöhnliche Temperatur nach und nach und unter Schütteln

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 571—573. — [2]) J. pr. Chem. [2] 17, 56. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 519—529. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 335—341.

mit 62 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, wobei man, wenn nöthig, mit kaltem Wasser abkühlt. Nach einigen Stunden wird die klare Lösung vom ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf 400 bis 500 ccm eingedampft und die eingedampfte Lösung zur Krystallisation, am besten bei — 10°, stehen gelassen. Ist die Lösung richtig concentrirt, erstarrt sie vollständig zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und nochmals aus möglichst wenig Wasser von 60 bis 90° umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise aus 100 g Harnsäure 70 bis 80 Proc. uroxansaures Natrium. *Oxonsäure* bildet sich bei richtiger Anwendung dieser Methode nicht. Von *Salzen der Uroxansäure* wurden folgende dargestellt und analysirt: Das *Silbersalz*, $C_5H_6Ag_2N_4O_6$, bildet nadelförmige Krystalle. Das *Natriumsalz*, $C_5H_6Na_2N_4O_6 . 8 H_2O$, enthält 8 Mol. Krystallwasser und verwittert nicht. Das *Kaliumsalz*, $C_5H_6K_2N_4O_6 . 4 H_2O$, enthält 4 Mol. Krystallwasser. Das *Baryumsalz*, $C_5H_6BaN_4O_6 . 3 H_2O$, enthält 3 Mol. Krystallwasser. Das *Calciumsalz*, $C_5H_6CaN_4O_6 . 4 H_2O$, enthält 4 Mol. Krystallwasser. Die *Oxonsäure*, $C_4H_5N_3O_4$, erhielt Sundwick aus der Uroxansäure nach der Gleichung: $C_5H_8N_4O_6 = C_4H_5N_3O_4 + NH_3 + CO_2$ durch vier- bis sechsstündiges Kochen von Uroxansäure in wässeriger, mit Natriumoxydhydrat versetzter Lösung. Das so gewonnene *Natriumsalz der Oxonsäure* krystallisirte in dicken, rosettenförmigen Nadeln und ist wahrscheinlich nach der Formel $C_4H_4NaN_3O_4 . 2^1/_2 HO$ constituirt. Das *Silbersalz*, für welches die Analyse die Formel $C_4H_3Ag_2N_3O_4$ ergab, war demnach das *neutrale Silbersalz*. Es war gelatinös, amorph (?) und schrumpfte beim Trocknen hornartig zusammen. *Wt.*

Lüppo Cramer. Ueber einige Derivate des Caffeïns[1]. — *Methylaminocaffeïn*, $C_9H_{13}O_2N_5$, entsteht aus Chlorcaffeïn durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von Methylamin und Alkohol auf 100°. Feine Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 310 bis 315°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, fast unlöslich in Aether. Das Pikrat bildet gelbe Blättchen. — *Aethylaminocaffeïn*, $C_{10}H_{15}O_2N_5$, aus Chlorcaffeïn und Aethylamin in alkoholischer Lösung bei 140 bis 150°, bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 226 bis 230°. — *Hydrazinocaffeïn*, $C_8H_{12}O_2N_6$, wird aus Chlorcaffeïn und Hydrazinhydrat beim Kochen in wässeriger Lösung erhalten. Farblose Nadeln aus Wasser. Zersetzt sich gegen 240°. — *Benzalhydrazinocaffeïn*, $C_{15}H_{16}O_2N_6$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 270°. — *Azoimidocaffeïn*,

---

[1]) Ber. 27, 3089—3092.

$C_8H_9O_2N_7$, aus salzsaurem Hydrazinocaffeïn und Natriumnitrit, bildet farblose Nadeln aus Alkohol. — *Anilinocaffeïn*, $C_{14}H_{15}O_2N_5$, bildet sich durch Kochen von Chlorcaffeïn mit Anilin. Farblose Nadeln aus Alkohol. Das Hydrochlorat, $C_{14}H_{15}O_2N_5 . HCl$, bildet feine Nadeln, das Pikrat rothbraune Nadeln. *Nitrosoanilinocaffeïn*, $C_{14}H_{14}O_3N_6$, zersetzt sich gegen 225° und ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Chloroform und Aether leicht löslich. — *Benzoylanilinocaffeïn*, $C_{21}H_{19}O_3N_5$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 225°. Beim Erhitzen von Anilinocaffeïn mit alkoholischer Kalilauge auf 120° entsteht *Caffeïdin*, $C_{13}H_{17}ON_5$, welches als Sulfat, $C_{13}H_{17}ON_5H_2SO_4$, isolirt wurde. Beim Erhitzen des Anilinocaffeïns mit alkoholischem Kali auf 170° entstehen Anilin, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin. Beim Behandeln von Anilinocaffeïn mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhält man Chloranil und Dimethylalloxan. — *p-Toluidinocaffeïn*, $C_{15}H_{17}N_5O_2$, aus Chlorcaffeïn und p-Toluidin, schmilzt bei 270 bis 275°; *o-Toluidinocaffeïn*, $C_{15}H_{17}O_2N_5$ (farblose Nadeln), schmilzt bei 230°; *m-Xylidinocaffeïn*, $C_{16}H_{19}O_2N_5$, bei 210 bis 212°. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von caffeïnsulfosauren Salzen. D. R.-P. Nr. 74045 [1]). — Chlor- oder Bromcaffeïn wird mit der wässerigen Lösung eines löslichen neutralen Sulfits erhitzt. Das *caffeïnsulfosaure Natrium* bildet ein weifses, in Wasser leicht lösliches und in Alkohol unlösliches Pulver. *Sd.*

La Société Fontenilles et Desormeaux in Paris. Verfahren zum Rösten von Kaffee. D. R.-P. Nr. 72338 [2]). — Der grüne Kaffee wird erst unter 100° entwässert und hierauf im geschlossenen Gefäfse geröstet. *Sd.*

v. Koeckritz, Brendes u. Co. in Berlin. Herstellung eines entölten Kaffeeauszuges. D. R.-P. Nr. 72284 [3]). — Der gebrannte und gemahlene Kaffee wird mit Wasser in einem geschlossenen Kessel bis zu einer Spannung von $^3/_4$ Atmosphären erhitzt, worauf der Sud durch eine Kühlvorrichtung geleitet wird, in welcher derselbe plötzlich von 100° auf 10 bis 15° abgekühlt wird. Die öligen Antheile setzen sich an den Wandungen der Kühlvorrichtung ab. *Sd.*

R. Steinen in Mühlheim a. M. Entbittern von Kolapulver durch Wasserstoffsuperoxyd. D. R.-P. Nr 72571 [4]). — Das aus der schwach gerösteten Kolanufs gewonnene Pulver wird mit

---

[1]) Patentbl. 15, 318. — [2]) Daselbst, S. 46. — [3]) Daselbst, S. 46. — [4]) Daselbst, S. 92.

Wasser angefeuchtet und dann mit etwa einem Zehntel seines Gewichtes Wasserstoffsuperoxyd versetzt. *Sd.*

G. A. Pieper in Rotterdam. Behandlung von Cacao. D. R.-P. Nr. 74260 [1]). — Die rohen Cacaobohnen werden mit Wasser angefeuchtet, dem die zur Neutralisation der Säure der Bohnen erforderliche Menge Alkali zugesetzt wurde, alsdann einer Gährung unterworfen und schliefslich nach dem Trocknen geröstet. *Sd.*

---

## Säurenitrile.

H. N. Warren. Die Darstellung von Cyaniden [2]). — Verfasser machte darauf aufmerksam, dafs die versuchte Gewinnung von *Alkalicyaniden* aus Kaliumnitrat resp. Kaliumnitrit wenig günstige Resultate ergeben hat. Bei der Darstellung der Cyanide in alter Weise durch Glühen von Stickstoffverbindungen mit Alkalien scheint ein Zusatz von Kalk oder Baryt von Werth zu sein. Wahrscheinlich bilden sich Calcium- und Baryumcyanid leichter wie die Alkalicyanide, und verwandeln dieselben sich dann in Berührung mit den vorhandenen Alkalicarbonaten in *Alkalicyanide.* Auch läfst sich ein Gemisch von Kalium- und Natriumcyanid leichter gewinnen, wie jedes für sich allein, da dasselbe bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt, und so reagirt ein Gemisch gleicher Gewichtstheile der beiden Alkalien in jeder Hinsicht ausgezeichnet und giebt gute Ausbeute. *Wt.*

J. D. Gilmour in Glasgow. Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen. D. R.-P. Nr. 73816 [3]). — Durch Glühen eines Gemenges von Kohle und Alkali (Erdalkali) im Stickstoffstrom wird zunächst in bekannter Weise ein *Cyanid* gewonnen. In die Lösung dieses Cyanids wird dann Kohlensäure eingeleitet, welche durch Verbrennen von Kohle im Luftstrom gewonnen wurde. Hierbei erhält man gleichzeitig sauerstofffreien Stickstoff, der zur Cyanbildung verwendet wird. *Sd.*

E. Péchard. Ueber Verbindungen des Molybdänbioxyds und -bisulfids mit den Alkalicyaniden [4]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers erhält man *Molybdänbioxyd* einmal durch Elektrolyse einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salzsäure oder Oxalsäure und ferner auch, indem man ein molybdänsaures Alkalisalz in einem Ueberschufs von Salzsäure löst, die Lösung mit Jodkalium versetzt, durch längeres Kochen der Lösung das

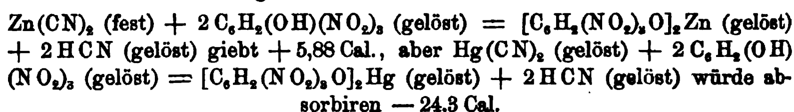
---

[1]) Patentbl. 15, 370. — [2]) Chem. News 69, 186—187. — [3]) Patentbl. 15, 279. — [4]) Compt. rend. 118, 804—807.

Jod in Freiheit setzt und die so erhaltene rothe Lösung mit Alkali behandelt. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene *Molybdänbioxyd* bildet gelbe Flocken und löst sich sehr leicht in einer Cyankaliumlösung, wobei die Lösung eine schöne blaue Farbe annimmt und beim Concentriren einen *Körper* in blauen Nadeln abscheidet, welcher nach der Formel $MoO_2CN_2 . 2KCN$ constituirt ist. Die Lösung dieses Doppelcyanides nimmt beim Behandeln mit einer verdünnten Säure braune Färbung an, durch concentrirte Säuren wird sie unter Blausäureentwickelung und Abscheidung eines braunen gelatinösen Niederschlages zersetzt, welcher der Formel $MoO_2CN_2$ entspricht. Dieser Körper zersetzt sich in Berührung mit Säuren besonders in der Wärme, unter Blausäureentwickelung, und als Endproduct erhält man schliefslich eine Lösung von Molybdänbioxyd. Die blaue Lösung des Doppelcyanids giebt mit Bleisalzen einen weifsbläulichen, mit Kupfersalzen einen hellbraunen, mit Quecksilbersalzen einen braungrünlichen und mit Silbersalzen einen tiefbraunen Niederschlag. Letzterer ist gemäfs der Formel $MoO_2CN_2 . 2AgCN$ zusammengesetzt. Behandelt man eine saure Lösung von Molybdänbioxyd mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen röthlich braunen Niederschlag von *Molybdänbisulfid*, welcher sich in der Wärme leicht in Cyankalium löst, wobei man eine tiefgrüne Lösung erhält, die beim Eindunsten eine dem eben beschriebenen Doppelcyanide entsprechende *Verbindung* $MoS_2CN_2 . 2KCN$ hinterläfst. Man gewinnt diese Verbindung sehr leicht durch Kochen einer Lösung von Kaliumsulfomolybdat mit Cyankalium im Ueberschufs als schwarze, aus feinen Nadeln bestehende Masse. Wird dieselbe in der Wärme mit Säuren behandelt, so hinterläfst sie unter Blausäureentwickelung *Molybdänbisulfid* in Gestalt eines braunen Niederschlages. Die grüne Lösung des Molybdänbisulfids wird durch Alkohol gefällt und giebt mit Bleisalzen einen grünen, mit Silbersalzen einen rothen, mit Kupfersalzen einen braunen Niederschlag. Die beiden Verbindungen $MoO_2$ und $MoS_2$, welche in den Molybdänverbindungen die Rolle zweiwerthiger Radicale spielen, verhalten sich also in diesen Doppelcyaniden analog. Das Molybdänbioxyd giebt auch mit den Rhodanaten die für die Molybdate charakteristische prächtige Rothfärbung. Ein Gemisch von Kaliumrhodanat und saurem Kaliummolybdat, welches sich auf Zusatz von starken Säuren purpurroth, auf Zusatz von Essigsäure nur tief gelb färbt, hinterläfst beim Verdunsten dieser essigsauren Lösung eine *Verbindung* in gelben Prismen, welche nach der Formel $Mo_3O_{10}K_2 . KCSN . 4H_2O$ zusammengesetzt ist und durch

Wasser unter Abscheidung von Kaliumtrimolybdat zersetzt wird. Ein entsprechendes Ammoniumsalz, welches in Gegenwart von Essigsäure beständig ist, durch Wasser aber auch zersetzt wird, läſst sich ebenfalls erhalten. Beide Salze lösen sich in verdünnter Salzsäure und die so erhaltenen orangegelben Lösungen geben auf Zusatz von Zink oder von Aether die charakteristische purpurrothe Färbung, welche die Folge der Bildung von Molybdänbioxyd ist. *Wt.*

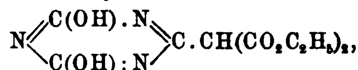
Raoul Varet. Reaction der Pikrinsäure und von Pikraten auf Metallcyanüre. Die isopurpursauren Salze [1]). — Die thermochemischen Gleichungen:



$Zn(CN)_2$ (fest) + $2\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (gelöst) = $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Zn$ (gelöst) + $2\,HCN$ (gelöst) giebt + 5,88 Cal., aber $Hg(CN)_2$ (gelöst) + $2\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (gelöst) = $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Hg$ (gelöst) + $2\,HCN$ (gelöst) würde absorbiren — 24,3 Cal.

hat der Verfasser experimentell bestätigt. Zinkcyanid giebt mit Pikrinsäure ein Isopurpurat, Quecksilbercyanid nicht. Ebenso bilden isopurpursaure Salze Cyankalium, -natrium, -lithium, -baryum, -strontium, -calcium, -magnesium, -cadmium, -zink, während diese Reaction nicht geben: Cyanquecksilber, -silber und -kupfer, diese Cyanide werden durch Pikrinsäure nicht zersetzt. *Ltm.*

Wilh. Kolb. Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureäthylester auf Cyanurchlorid [2]). — Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und Malonsäureäthylester mit einer ätherischen Lösung von Cyanurchlorid entsteht ein unbeständiges Chlorid und aus diesem durch HCl-Abspaltung *Dioxycyanurmalonsäureäthylester*:




welcher aus heiſsem Wasser in weiſsen Nädelchen vom Schmelzp. 181° krystallisirt, und sich in Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat leicht löst. Liefert die Salze $C_{10}H_{10}O_6N_3Ag_3$ und $C_{10}H_{12}O_6N_3Ag$. Letzteres Salz liefert mit Jodmethyl den *Monomethylester*, $C_{11}H_{15}O_6N_3$, Nädelchen aus Aether und Alkohol, Schmelzp. 168 bis 171°. Die Verseifung des Dioxycyanurmalonsäurediäthylesters mit Kalilauge verläuft nicht glatt. Man erhält einen Körper vom Schmelzp. 118°, welcher wahrscheinlich die *Dioxycyanurmalonsäure* ist. *Dioxycyanuressigsäure*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1072—1073. — [2]) J. pr. Chem. [2] 49, 90—92.

$C_5H_5O_4N_3$, entsteht aus Dioxycyanurmalonsäurediäthylester durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130°, bildet nadelförmige Krystalle und wird beim Erhitzen schwarz, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, verdünntem Alkohol, Ammoniak und Natriumcarbonat, unlöslich in Chloroform. Das Silbersalz, $C_5H_2N_3O_4Ag_3$, enthält 1 Mol. Krystallwasser und liefert beim Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf dem Wasserbade *Dioxycyanurmethyl*, $(CN)_3(CH_3)(OH)_2 + H_2O$. Dieses bildet eine weifslich gelbe, oft braune Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol schwerer, in Chloroform und Aether fast unlöslich ist und saure Eigenschaften besitzt. Liefert das sehr lichtempfindliche Silbersalz $C_4H_3O_2N_3Ag_2 + 2^1/_2 H_2O$. *Min.*

Ch. Moureu. Bildungsweise des Cyanamides[1]. — Bringt man Thionylchlorid mit Harnstoff in Berührung, so erwärmt sich die Masse stark unter gleichzeitiger Entbindung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff. Nach der Abkühlung wird die halbflüssige, gelbliche Masse allmählich in kaltes Wasser gegossen, in welchem Natriumbikarbonat im Ueberschufs suspendirt ist, und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, welche das *Cyanamid* enthält, wird auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Wasser abgedampft und so eine wässerige Lösung erhalten, welche alle Reactionen des Cyanamides zeigt. *Kp.*

Robert Otto. Die Krystallform des Kaliumisocyanats[2]. — Das Salz krystallisirt (aus wässeriger Lösung) in breiten Tafeln oder in kleinen glasglänzenden Krystallen von pyramidaler Gestalt, welche durch Combination einer Pyramide (111) mit der Basis (001) gebildet werden. Krystallsystem tetragonal. $a:b:c = 1:1:0{,}5766$.

| | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ | 78° 22′; | — |
| $(111):(1\bar{1}1)$ | 53° 8′; | 53° 4′. |

Hiernach ist das Salz isomorph mit Thalliumsulfocyanat. *Ht.*

H. W. Crowther und E. C. Rossiter. Verbesserungen in der Fabrikation von Rhodaniden[3]. — Man erhält Calciumrhodanid durch Digestion von Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Kalk in dem durch die Gleichung $2NH_3 + 2CS_2 + 2CaH_2O_2 = Ca(CNS)_2 + CaH_2S_2 + 4H_2O$ gegebenen Verhältnifs, wobei man aber Kalk und Ammoniak in geringem Ueberschufs anwendet. Das Ammoniak bringt man in 7- bis 15proc. wässeriger Lösung in einen mit Rührer und Wassermantel versehenen Autoclaven; in den Mantel

[1] Bull. soc. chim. [3] 11, 1068—1070. — [2] Ber. 27, 837—838. — [3] Engl. Patent Nr. 17846, Chem. Soc. Ind. J. 13, 887.

mufs man auch kaltes Wasser zur schnellen Kühlung einfliefsen lassen können. Darauf mischt man den Kalk bei und hierauf den Schwefelkohlenstoff. Man läfst den Druck auf 60 bis 80 Pfund auf den Quadratzoll steigen und erhitzt von Neuem, wenn der Druck sinkt. An Stelle von Kalk kann man auch andere Basen, Strontian, Baryt, Magnesia und Aetzalkalien anwenden. Die Lösung von Rhodanid und Sulfhydrat behandelt man in besonderen Gefäfsen mit Kohlensäure und benutzt den entweichenden Schwefelwasserstoff zur Darstellung von Schwefel oder Schwefelsäure. Das Calciumcarbonat wird abfiltrirt. Will man Alkalirhodanide darstellen, so zersetzt man das Calciumrhodanid durch Alkalicarbonat oder -sulfat. An Stelle der Hydroxyde von Kalk etc. kann man auch Sulfide anwenden. Bei Benutzung von Schwefelbaryum verläuft die Reaction nach der Gleichung $2\,NH_3 + 2\,CS_2 + 4\,BaS = Ba(CNS)_2 + 3\,BaH_2S_2$. *Op.*

J. J. Hood und A. G. Salamon in London. Verfahren zur Darstellung von Rhodanverbindungen. D. R.-P. Nr. 72644 [1]. — Bei dem Verfahren der Darstellung von *Rhodanverbindungen* aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist es zweckmäfsig, zur Verhinderung von Nebenreactionen dem Gemisch noch ein Oxydationsmittel (wie Mangansuperoxyd) und eine Base (gelöschter Kalk) zuzusetzen. Der Procefs verläuft dann nach der Gleichung $2\,CS_2 + 2\,NH_3 + MnO_2 + CaO = Ca(CNS)_2 + MnS + S + 3\,H_2O$. *Sd.*

R. Ed. Liesegang. Rhodansilber [2]. — Wird eine concentrirte Lösung von Chlorsilber in Rhodanammonium in Wasser gegossen, so wird dieselbe zersetzt. Beim Zusatz von Wasser zu dieser Lösung tritt dagegen keine Veränderung ein. Eine Mischung der Lösungen von Silbernitrat mit Rhodanammon wird durch Wasser stets zersetzt, nur tritt bei Anwesenheit von viel Rhodanammon Verzögerung der Zersetzung ein. *Ltm.*

L. Andrews. Einige Eigenthümlichkeiten der Eisensulfocyanatlösungen [3]. — Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs eine Lösung von Eisensulfocyanat in Aether, Amylalkohol oder absolutem Aethylalkohol von bestimmtem Gehalt eine intensivere Färbung besitzt, wie eine wässerige Eisensulfocyanatlösung von dem gleichen Gehalt. Ferner ergab es sich, dafs das Lichtabsorptionsvermögen von Lösungen von Eisensulfocyanat in Aethylalkohol, Amylalkohol oder Aether schneller abnimmt, als ihrer Concentration entspricht, obwohl eine Hydrolyse des Eisensalzes

[1]) Patentbl. 15, 61. — [2]) Phot. Arch. 17, 278—279; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 791. — [3]) Chem. News 70, 165—166.

in der Lösung nicht vor sich gehen kann. Schliefslich fand Verfasser noch, dafs das molekulare elektrische Leitungsvermögen der Lösungen von Eisensulfocyanat in Aethylalkohol, Amylalkohol oder Aether mit zunehmender Verdünnung abnimmt, und zwar fast in dem gleichen Verhältnifs wie das Lichtabsorptionsvermögen. *Wt.*

Ch. Moureu. Einwirkung des Thionylchlorides auf die Aldoxime. Bildung von Nitrilen[1]. — Thionylchlorid wirkt heftig auf Aldoxime ein unter Entwickelung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff, indem gleichzeitig unter Wasserentziehung das zugehörige Nitril gebildet wird: $R.CH{=}NOH + SOCl_2 = SO_2 + 2HCl + R{-}CN$. Zur Darstellung der Nitrile läfst man zu der kochenden Lösung des Aldoxims in Benzol die berechnete Menge Thionylchlorid, in der gleichen Menge Benzol gelöst, zutropfen, entfernt nach beendeter Einwirkung überschüssiges Thionylchlorid und das Benzol durch Destillation und reinigt den Rückstand durch Rectification. So wurden aus Benzaldoxim 70 Proc. an *Benzonitril* vom Siedep. 189 bis 191° erhalten. Aus Isovaleraldoxim entstanden 48 Proc. *Isovaleriansäurenitril*, eine bei 126 bis 128° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Das in einer Ausbeute von 62 Proc. aus Oenanthaldoxim gewonnene *Oenanthsäurenitril* ist eine bei 178 bis 180° siedende Flüssigkeit. *Kp.*

S. Lang. Ueber die Umwandlung des Acetonitrils und seiner Homologen im Thierkörper[2]. — Nach Verfütterung von *Acetonitril* in Gaben von 0,5 bis 9 ccm mit dem Futter wurde im Harn nach Zusatz von Eisenchlorid stets Rothfärbung beobachtet, welche nicht so sehr auf der Gegenwart von Essigsäure beruhte, als vielmehr auf die Anwesenheit von Rhodanammonium zurückgeführt werden konnte. Es gelang Verfasser, das Salz aus dem Harn zu isoliren. Vergiftungserscheinungen, bestehend in heftigem Erbrechen, das aber bald aufhörte, wurden nur bei Gaben über 5 ccm Acetonitril beobachtet. Auch im Harn von Kaninchen war stets die Rhodanreaction nachweisbar. Die Spaltung des Acetonitrils im Organismus vollzieht sich demnach zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Die entstandene Cyangruppe bildet mit dem Schwefelwasserstoffrest SH Thiocyansäure, während die Methylgruppe zu Ameisensäure verbrannt wird, deren Menge nach den Bestimmungen des Verfassers im Harn nach Verabreichung von Acetonitril vermehrt erscheint. *Propio-*, *Butyro-* und *Capronitril*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1067—1068. — [2]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34, 247—258.

an Thiere in kleinen Dosen verfüttert, verursachten stets das Auftreten von Rhodanwasserstoffsäure im Harn. Der Verbleib des mit der Cyangruppe verbundenen Kohlenwasserstoffrestes konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden; eine vermehrte Ausscheidung von Ameisensäure findet nicht statt. Es ist auch nach anderen Beobachtungen wahrscheinlich, dafs der Organismus der Aethyl-, Propyl- und Butylgruppe gegenüber ein höheres Oxydationsvermögen, als gegenüber der Methylgruppe besitzt. Die drei letztgenannten Nitrile erwiesen sich ausnahmslos als heftige Gifte. Auch nach Verabreichung von Blausäure in Form von Cyankalium war im Harn Thiocyansäure nachweisbar. Die Schwierigkeit, genügend grofse Mengen dieses giftigen Salzes den Thieren beizubringen, wurde durch wiederholtes Darreichen kleiner, nicht toxischer Gaben überwunden. Durch quantitative Bestimmungen der Rhodanwasserstoffsäure ergab sich übereinstimmend die Thatsache, dafs die Ausscheidung der Säure 16 bis 24 Stunden nach Verabreichung des Nitrils eintritt und je nach der Gröfse der Dosis verschieden lange Zeit anhält. Die gefundenen Rhodanmengen bilden jedoch keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Umfanges der im Organismus thatsächlich stattgefundenen Rhodanbildung, da das Rhodan im Körper leicht weiter verändert wird. Auch aufserhalb des Organismus läfst sich die nachgewiesene Spaltung der Nitrile verwirklichen. Acetonitril und seine Homologen liefern bei längerem Erwärmen mit Schwefelnatrium und festem Kali auf 40° Thiocyansäure. Verfasser vermuthet die Ursache dieser von den bekannten Reactionen der Nitrile abweichenden Reaction in dem völligen Ausschlufs des Wassers und ist der Ansicht, dafs auch im Organismus die Spaltung der Nitrile unter ähnlichen Bedingungen verlaufe. Schliefslich weist Verfasser noch darauf hin, dafs durch seine Versuche die Annahme von der Ungiftigkeit der Nitrile widerlegt sei, und in dieser Hinsicht ein Unterschied zwischen diesen und den Isonitrilen nicht bestehe. *Kp.*

W. Pascheles. Versuche über die Umwandlung der Cyanverbindungen im Thierkörper [1]. — Die von Lang [2]) beobachtete Thatsache, dafs in den thierischen Organismus eingeführte Nitrile einschliefslich der Blausäure zur Ausscheidung von Rhodanwasserstoffsäure im Harn Veranlassung geben, führte Verfasser dazu, zu untersuchen, mit welchen Mitteln im lebenden Organismus die Blausäure unschädlich gemacht oder vielmehr in die ungiftige

---

[1]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34, 281—288. — [2]) S. vorst. Referat.

Rhodanwasserstoffsäure übergeführt werden könne. Hierzu wurden zunächst überlebende und abgetödtete Gewebe mit Cyannatrium zusammengebracht und nach einer bestimmten Zeit die unverändert gebliebene Blausäure zurückbestimmt. Es zeigte sich, dafs Muskel und Leber die Fähigkeit besitzen, wenn auch der Muskel nur in geringem Mafse, bei schwach alkalischer Reaction einen Theil des zugefügten Cyannatriums unter Bildung von Rhodanwasserstoff umzusetzen. Die Reaction vollzieht sich noch bei 0°, aber beträchtlich langsamer, als bei Lebenswärme. Da als Quelle für den zur Rhodanbildung nöthigen Schwefel das Eiweifs zu betrachten war, so wurden auch Versuche mit nativem und gefälltem Eiweifs, sowie mit Eidotter angestellt, die gleichfalls die Bildung von Rhodanwasserstoff aus Cyannatrium ergaben. Dafs hierbei der leicht abspaltbare Schwefel des Eiweifs die wesentliche Rolle spielt, liefs sich leicht durch Versuche mit Alkalialbuminat und Acidalbumin nachweisen. Von diesen besitzt das erste keinen locker gebundenen Schwefel mehr, während derselbe dem letzteren noch erhalten geblieben ist. In Uebereinstimmung damit entstand nur bei Einwirkung von Acidalbumin auf Cyannatrium Rhodanwasserstoff. In der gleichen Weise verhält sich das Cystin, welches ebenfalls Cyan in Rhodan umzuwandeln im Stande ist. Auch der *alkoholische* Auszug aus Eiereiweifs, jedoch nicht der aus dem Dotter, wirkt auf Cyannatrium verändernd ein, ohne dafs dabei indessen die Bildung von Rhodan zu beobachten ist. Die Fähigkeit von Eiereiweifs, Cyanwasserstoff zu verändern, ist annähernd gleich jener des in dem Eiweifs enthaltenen, durch Alkohol fällbaren Albumins. *Kp.*

C. Broche. Ueber Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils [1]). — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Tribromacetonitrils diente der *Tribromessigsäure-Aethyläther*, welcher durch Sättigen einer Lösung von Tribromessigsäure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols mit völlig trockenem Salzsäuregas bei niederer Temperatur als gelbliche, ölige, äufserst angenehm riechende, die Schleimhäute nur äufserst schwach reizende, bei 225° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, die in all ihren Eigenschaften mit dem von H. Gal [2]) aus Tribromacetyl gewonnenen Aether völlig übereinstimmte. Der Tribromessigsäure-Aethyläther wurde durch Unterschichten mit wässerigem Ammoniak im starken Ueberschufs und 12stündige Einwirkung der beiden Verbindungen auf einander bei einer

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 97—118. — [2]) Ann. Chem. 129, 56.

Temperatur unter 0° in das schon von H. Guareschi[1]) beschriebene *Tribromacetamid* übergeführt, wobei zu beachten ist, dafs sowohl der Tribromessigsäure-Aethyläther als auch das Ammoniak vor der Vereinigung abgekühlt werden müssen, und dafs ferner die vorsichtig über einander geschichteten Flüssigkeiten bei sehr niedriger Temperatur auf einander einwirken müssen. Auf diese Weise gewonnen stellt das *Tribromacetamid* schöne, glänzende, bei 120° schmelzende Schuppen dar und wurde durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in das *Tribromacetonitril*, $CBr_3CN$, übergeführt. Dasselbe ist eine dunkelrothe, klare, leicht bewegliche, aber sehr schwere, bei 170° siedende Flüssigkeit, welche einen die Schleimhäute heftig reizenden Geruch besitzt. Es ist völlig unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln, wird beim Schütteln mit Wasser nicht verändert, nimmt aber, frei an der Luft stehend, mit gröfster Begierde Feuchtigkeit auf und verwandelt sich in kürzester Zeit in Tribromacetamid zurück. Beim Schütteln mit wässerigem Ammoniak zersetzt es sich vollständig in Bromoform und Bromammonium. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung des Tribromacetonitrils *Tribromthioacetamid*, $CBr_3CSNH_2$, darzustellen, gelang nicht. Die Polymerisirung des Tribromacetonitrils gelingt nicht mit Bromwasserstoff, wohl aber, wenn auch sehr langsam, mit Jodwasserstoff und äufserst schnell durch Sättigen mit völlig trockenem Salzsäuregas. Das so erhaltene *trimolekulare Tribromacetonitril*, $(CBr_3CN)_3$, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, langen, feinen, weifsen, bei 129° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer, und auch in Aether, Benzol, Chloroform und anderen derartigen Lösungsmitteln löslichen Nadeln. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak sowohl in der Wärme, als auch bei gewöhnlicher Temperatur wird es vollständig zersetzt. Durch Unterschichten mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak wird das polymere Nitril in ätherischer Lösung, wenn man es so der Einwirkung des Ammoniaks einige Tage überläfst, in das *Diamid (Diamidoperbrommethylkyanidin)*, $(CN-CBr_3)(CN-NH_2)(CN-NH_2)$, übergeführt, welches, aus Alkohol krystallisirt, in weifsen, nadelförmigen, bis 300° nicht schmelzenden, in Wasser, Aether, Ligroin und Chloroform unlöslichen, in Alkohol und Eisessig löslichen Krystallen erhalten wird, beim Behandeln mit Natronlauge schon in der

[1]) Ber. 9, 1435.

Kälte Ammoniak entwickelt und durch längeres Erhitzen mit Alkohol zersetzt wird. Das *Monoamid (Monoamidoperbrommethylkyanidin)*, (CN–C$Br_3$)(CN–C$Br_3$)(CN–N$H_2$), wurde durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf ganz fein pulverisirtes, trockenes, polymeres Tribromacetonitril in weifsen, bei 184 bis 185° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Aether leicht, in Benzol und Petroleumbenzin schwer, in Wasser und Eisessig nicht löslichen Nadeln erhalten. Das durch Unterschichten von polymerem Tribromacetonitril in ätherischer Lösung mit wässerigem, concentrirtem Methylamin gewonnene *Methylmonamid (Methylamidodiperbrommethylkyanidin)*, (CN–C$Br_3$)(CN–C$Br_3$)(CN–NHC$H_3$), bildet bei 192° schmelzende, in Alkohol fast unlösliche, dagegen in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht lösliche Prismen. Das *Dimethyldiamid (Dimethylamidomonoperbrommethylkyanidin)*, (CN–C$Br_3$)(CN–NHC$H_3$)(CN–NHC$H_3$), entsteht beim Behandeln des polymeren Tribromacetonitrils in einer Lösung von absolutem Alkohol mit Methylamin im Ueberschufs und stellt kleine, weifse, nadelförmige, in heifsem Alkohol sehr schwer, in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht lösliche Krystalle dar. Eine dritte Methylamingruppe in das polymere Tribromacetonitril einzuführen, gelang nicht. Beim Unterschichten von Anilin unter eine ätherische Lösung des polymeren Tribromacetonitrils erhält man das *Monoanilid (Monoanilindiperbrommethylkyanidin)*, (CN–C$Br_3$)(CN–C$Br_3$)(CN–NH$C_6H_5$), in feinen, kleinen, hellgelben, bei 205° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln. Das *Dianilid (Dianilinmonoperbrommethylkyanidin)*, (CN–C$Br_3$)(CN–NH$C_6H_5$), (CN–NH$C_6H_5$), durch Erwärmen des polymeren Tribromacetonitrils in absolut alkoholischer Lösung mit Anilin im Ueberschufs dargestellt, krystallisirt in schönen, violetten, bei 280° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln, sowie auch in Kalilauge löslichen, in Wasser dagegen unlöslichen Prismen. Aus dem polymeren Trichloracetonitril die analogen Anilinverbindungen zu erhalten, gelang nicht. Beim Unterschichten von Phenylhydrazin im Ueberschufs unter eine ätherische Lösung von polymerem Tribromacetonitril entsteht unter bestimmten, bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärten Bedingungen ein *Körper* von der Formel $C_{10}H_6N_5Br_3$. Hält man diese Bedingungen nicht ein, wirkt z. B. das Phenylhydrazin zu lange ein, so entsteht *bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin*, welches glänzende, blattartig verbreitete und verzweigte,

bei 204° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln leicht, in Aether nicht lösliche Nadeln bildet. Der Körper $C_{10}H_6N_5Br_3$ entspricht einem polymeren Tribromacetonitril, in welchem an Stelle von 2 $CBr_3$-Gruppen Phenylhydrazin weniger zwei Wasserstoffatome eingetreten ist, und ist wahrscheinlich als Abkömmling eines Triazols anzusehen. Er krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen, langen, bei 210° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln, löst sich in wässerigem Ammoniak leicht, welche Lösung sich aber beim Eindampfen zersetzt, und löst sich unter Zersetzung in wässeriger Kalilauge unter Bildung von Cyanursäure. Polymeres Trichloracetonitril bildet mit Phenylhydrazin keinen solchen Triazolkörper, sondern stets salzsaures Phenylhydrazin. Schliefslich wurde noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Monoamide des p-Tribrom- und p-Trichloracetonitrils untersucht. In dem Monoamidodiperbrommethylkyanidin durch Behandeln desselben mit salpetriger Säure die Amidgruppe durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen, gelang nicht, es trat stets völlige Zersetzung ein. Bei dem Monoamidodiperchlormethylkyanidin geht die Einwirkung der salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung bis zur totalen Oxydation unter Bildung von Oxalsäure. Läfst man aber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Monamidodiperchlormethylkyanidin in Chloroformlösung vor sich gehen, so erhält man eine *Verbindung* von der Formel $C_5H_2N_3Cl_5(OH)_2$, welche feine, sehr leichte, asbestartige, weifse, bei 155° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und ähnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln bildet, und sich auch in Kalilauge und Ammoniak löst. Dafs diese Verbindung zwei Hydroxylgruppen enthält, wurde durch ihre Ueberführung — durch Lösen in alkoholischer 1 proc. Kalilauge und Versetzen mit 10 proc. alkoholischer Bromäthyllösung — in den *Diäthyläther* nachgewiesen, welcher in kleinen, weifsen, bei 212° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, dagegen in Alkohol leicht, in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und ähnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslichen Nadeln gewonnen wird. *Wt.*

W. Eschweiler. Ueber einige Acetonitrile [1]. — Verfasser berichtet über die Gewinnung einiger Acetonitrile, wobei einmal das Hexamethylenamin und ferner das Cyanhydrin des Acetaldehyds als Ausgangsmaterial für ihre Darstellung diente. Durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Hexamethylenamin mit soviel

[1]) Ann. Chem. 278, 229—239; 279, 39—44.

Blausäure, dafs auf 1 Mol. Hexamethylenamin 6 Mol. Cyanwasserstoff kamen, erhielt er nach der Gleichung: $C_6H_{12}N_4 + 6HCN = 3HN(CH_2-CN)_2 + H_3N$ als Hauptproduct *Imidoacetonitril*, $HN(CH_2-CN)_2$, welches aus Aether in farblosen, lockeren Blättchen krystallisirt, aus Wasser in derben, dem aus saurer Lösung krystallisirten Salmiak ähnlichen Krystallen erhalten wird, bei 75° schmilzt, und in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform, Benzol und Petroläther ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt es sich vollständig, wobei ein Geruch nach Blausäure und daneben ein pyridinartiger Geruch sich bemerkbar machen. Beim Kochen des Imidoacetonitrils mit Silbernitrat wird Cyansilber gefällt. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung von Imidoacetonitril in wasserfreien Aether, so scheidet sich das salzsaure Salz in feinen Nadeln aus, welches aber nicht isolirt werden konnte. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Imidoacetonitril in Diglycolamidsäure und Ammoniak übergeführt. Die so gewonnene *Diglycolamidsäure*, $HN(CH_2-COOH)_2$, bildet in Wasser leicht, in Weingeist und Aether fast gar nicht lösliche, unter Zersetzung bei etwa 225° unscharf schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von A. Schmelcher[1]) dem rhombischen Systeme angehören. *Amidoacetonitril* durch Einwirkung von Blausäure auf Hexamethylenamin zu erhalten, gelang nicht, dagegen erhält man aber *Nitriloacetonitril*, $N(CH_2-CN)_3$, durch Versetzen einer Lösung von Hexamethylenamin (100 g) in Wasser (500 ccm) mit Cyanwasserstoff (120 g) in 30- bis 40 proc. Lösung und rauchender Salzsäure (450 g) von 35 Proc. Dasselbe krystallisirt aus salzsaurer Lösung in Krystallen, welche eine dem Salmiak ähnliche, federartige Gruppirung zeigen, aus Wasser in Säulen, welche durch Verkürzung zuweilen tafelförmig erscheinen, und aus Alkohol in langen Nadeln. Es schmilzt bei 126° und läfst sich auch aus Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig krystallisiren. Beim Verseifen mit Barytwasser liefert es *Triglycolamidsäure* und beim Kochen mit Salzsäure ein Gemisch von *Di-* und *Triglycolamidsäure*, beim sechsstündigen Erhitzen aber mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° nur *Diglycolamidsäure*. Diese beiden Säuren lassen sich also rasch und bequem in gröfserer Menge aus den leicht darstellbaren Acetonitrilen erhalten. Im Weiteren untersuchte Verfasser auch die Einwirkung von Ammoniak auf Methylencyanhydrin und fand, dafs auch hierbei *Imidoacetonitril*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 20, 117 u. 133; JB. f. 1892, S. 1694 ff.

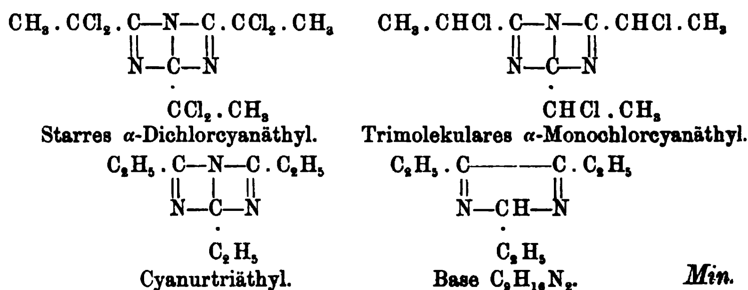
und *Nitriloacetonitril* und aufser ihnen aber auch noch *Amidoacetonitril* und sein Verseifungsproduct *Glycocoll* gebildet werden. Man erhält Glycocoll in fast berechneter Ausbeute, wenn man aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure dargestellte, 30- bis 40 proc. Methylencyanhydrinlösung mit einem grofsen Ueberschufs (dem fünffachen Volum) von 30 proc. Ammoniakwasser 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst und dann verseift. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Methylencyanhydrinlösung entsteht als Hauptproduct *Imidoacetonitril* und man erhält *Nitriloacetonitril*, wenn man das Methylencyanhydrin mit $^1/_3$ Mol. Ammoniak versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Gemisch nach dem Entfernen von dem Wasserbade mit rauchender Salzsäure im Ueberschufs versetzt. Aus Formaldehyd, Salzsäure und Cyankalium erhält man das *Nitriloacetonitril* leicht, wenn man käuflichen, 35- bis 40 proc. Formaldehyd mit etwas mehr als 1 Mol. rauchender Salzsäure versetzt und 1 Mol. Cyankalium in concentrirter wässeriger Lösung allmählich in dieses Gemisch eintropft. Bei der Glycocolldarstellung verringert Ersatz der Blausäure durch Cyankalium die Ausbeute. — Im Weiteren untersuchte Verfasser die Einwirkung von Methylencyanhydrin auf Methylamin und fand, dafs dieselbe ganz in derselben Weise verlief, wie auch beim Ammoniak selbst, indem auch hier, je nach der Anordnung des Versuchs, die Wasserstoffatome des Ammoniakrestes sämmtlich oder nur zum Theil durch die Acetonitrilgruppe $CH_2-CN$ ersetzt wurden. Beim 15 stündigen Stehen eines Gemisches molekularer Mengen von 33 proc. Methylaminlösung und 40 proc. Methylencyanhydrin erhält man ein Gemisch von dem *Sarkosinnitril*, $CH_3NHCH_2CN$, und dem *Nitril der Methyldiglycolamidsäure*, $CH_3N(CH_2CN)_2$. Dagegen erhält man nur das *Sarkosinnitril* durch Versetzen von 1 Mol. Methylencyanhydrin mit 10 Mol. 33 proc. Methylaminlösung. Dasselbe stellt eine wenig gefärbte, dicke, auch im Vacuum nicht ganz unzersetzt destillirende Flüssigkeit dar. Wirkt aber unter sonst gleichen Bedingungen Methylamin auf 2 Mol. Methylencyanhydrin ein, so wird fast ausschliefslich das *Nitril der Methyldiglycolamidsäure* gebildet, welches eine farblose, schwach methylaminartige, unter 45 mm Druck bei 70° destillirende, unter gewöhnlichem Druck bei 145 bis 150° nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit darstellt. Die aus demselben gewonnene *Methyldiglycolamidsäure*, $CH_3N(CH_2COOH)_2$, krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast nicht löslichen, bei 226 bis 227° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Das *Kupfersalz*, $CH_3N(CH_2COO)_2Cu$, bildet kleine, viereckige, wasserfreie und in Folge dessen hellblau gefärbte Tafeln, während das aus dem Sarkosinnitril dargestellte *Sarkosinkupfer*, $(CH_3NHCH_2COO)_2Cu.2H_2O$, in rhombischen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden, tiefblauen Krystallen erscheint. Kocht man bei der Verseifung des Nitrils der Methyldiglycolamidsäure nicht genügend lange, und behandelt das Reactionsproduct mit Kupferoxyd, so erhält man das *Kupfersalz des Methyldiglycolamidsäuremonamids*, $[CH_3N(-CH_2-CONH_2, -CH_2COO)]_2Cu.H_2O$, in tiefblauen, rhombischen, in Wasser schwer, in Weingeist fast nicht löslichen Säulen. Das aus demselben gewonnene *Methyldiglycolamidsäuremonamid*, $CH_3N(-CH_2-CONH_2, -CH_2-COOH)$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Weingeist in langen, bei 168° schmelzenden, in Wasser sehr leicht, in Weingeist und Aether fast nicht löslichen Nadeln. Beim Vermischen äquivalenter Mengen Methylencyanhydrin und Dimethylamin erhält man das *Nitril der Dimethylamidoessigsäure*, $(CH_3)_2NCH_2CN$, als farblose, fast geruchlose, unter gewöhnlichem Druck bei 137 bis 138° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,865 bei 20°. Aus demselben wurde die *Dimethylamidoessigsäure*, $(CH_3)_2NCH_2COOH$, als hygroskopische Krystallmasse gewonnen. Ihr *Kupfersalz*, $[(CH_3)_2NCH_2COO]Cu.3H_2O$, bildet tiefblaue, rhombische, völlig luftbeständige, in Wasser sehr leicht, in Weingeist leicht lösliche Krystalle. Trimethylamin wirkt unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen auf Methylencyanhydrin nicht mehr ein. *Wt.*

J. Tröger. Weitere Beiträge zur Kenntnifs der Reductionsproducte des starren α-Dichlorcyanäthyls [1]). — Bei der Einwirkung von Zink und Eisessig auf die warme alkoholische Lösung des starren α-Dichlorcyanäthyls entsteht als erstes Reductionsproduct ein *tripolymeres α-Monochlorcyanäthyl*, $(CH_3.CHCl.CN)_3$, welches eine gelbliche, dickliche, mit Wasserdampf flüchtige Flüssigkeit bildet. Bei der Reduction des starren Dichlorcyanäthyls mit Zinkstaub und Alkohol in der Wärme erhält man als Hauptproduct *Cyanurtriäthyl*, $C_9H_{15}N_3$ (Schmelzp. 29°, Siedep. 193 bis 195°), als Nebenproduct eine *Base*, $C_9H_{16}N_2$ (Schmelzp. 112 bis 113°, Siedep. 270 bis 273°), welche auch aus Cyanurtriäthyl durch Reduction mit Zink und Eisessig in alkoholischer Lösung nach der Gleichung $C_9H_{15}N_3 + 4H = C_9H_{16}N_2 + NH_3$ entsteht. Die Base krystallisirt aus Petroläther, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und giebt mit den wichtigsten Alkaloid-

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 446—460.

reagentien Niederschläge, mit Silbernitrat zwei Additionsproducte, $(C_9H_{16}N_2)_2AgNO_3$ (Schmelzp. 122°) und $(C_9H_{16}N_2)_2(AgNO_3)_3$. Die Base ist einsäurig und liefert ein Chlorhydrat, $C_9H_{16}N_2.HCl$, und ein Platindoppelsalz, $(C_9H_{16}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Das Golddoppelsalz, $C_9H_{16}N_2.HCl.AuCl_3$ (goldglänzende Nadeln), schmilzt bei 162 bis 165°, das Pikrat (gelbe Nadeln) bei ca. 130°. Constitutionsformeln der beschriebenen Verbindungen:




Starres α-Dichlorcyanäthyl. Trimolekulares α-Monochlorcyanäthyl.

Cyanurtriäthyl. Base $C_9H_{16}N_2$.

*Min.*

C. Bechert. Ueber die Condensation von Aldehyden und Cyaniden [1]. — Verfasser erhielt *Methylendisuccinamid*, $[C_2H_4(-CO-, -CO-)N]_2CH_2$, durch Versetzen einer Lösung von 10 g Aethylencyanid und von 12 g Paraformaldehyd in ca. 40 g Eisessig mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in Gestalt von monoklinen, zum Theil mit dem basischen Pinakoid versehenen Pyramiden. Dasselbe ist in Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich, reagirt neutral, schmilzt noch nicht bei 270°, scheint unzersetzt flüchtig zu sein, wird von Chromsäure nicht angegriffen, von rauchender Salpetersäure selbst beim Erhitzen nicht zerstört und beim Erhitzen mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohre in Bernsteinsäure, Bromammonium und Kohlensäure zerlegt. Durch Behandeln molekularer Mengen von Aethylencyanid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei 0° mit 1 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung von 0° wurde eine aus 70 proc. Alkohol in schönen, seideglänzenden, gelben, filzartig verflochtenen, neutral reagirenden, bei 214° schmelzenden, in Aether und Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser nicht löslichen Nädelchen krystallisirender *Körper*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, erhalten, welcher als ein Condensationsproduct von 3 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Ammoniak, die sich unter Wasseraustritt vereinigt haben, erscheint, so dafs bei seiner Bildung das Aethylencyanid nicht als solches, sondern nur das aus ihm resultirende Ammoniak in Reaction ge-

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 1—28.

treten wäre. Vollzieht sich die Condensation von Aethylencyanid mit Benzaldehyd aber in der Wärme, so entsteht *α-Benzal-β-cyanpropionsäureamid*, $C_{11}H_{10}N_2O = (CN)CH_2-C(CHC_6H_5)CONH_2$. Dasselbe wurde dargestellt durch Versetzen einer Lösung von 6 g Aethylencyanid und 7 g Benzaldehyd in absolutem Alkohol bei 50° mit 1,5 g Natrium in Gestalt von Natriumäthylat und bildet, aus Eisessig krystallisirt, weifse, seideglänzende, bei etwa 260° verkohlende, in Wasser, Aether, Benzol, Petroläther unlösliche und in heifsem Alkohol äufserst schwer lösliche Nädelchen. Es ist ein Condensationsproduct von 1 Mol. Aethylencyanid mit 1 Mol. Benzaldehyd, die sich unter Wasseraustritt vereinigt, dafür aber die Elemente des Wassers wieder aufgenommen haben. Es wird durch concentrirte Säuren, zumal durch Salpetersäure unter Bildung von Ammoniak und Bernsteinsäure zersetzt, und es gelang nicht, ein Derivat von ihm darzustellen. Das durch Behandeln molekularer Mengen von Aethylencyanid und Anisaldehyd in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. frisch bereiteter, heifser Natriumäthylatlösung gewonnene *p-Methoxybenzalsuccinamid*, $C_6H_4(OCH_3)-CH{=}C(-CH_2-CONH_2, -CONH_2)$, krystallisirt aus Eisessig in weifsen, seideglänzenden, kaum basisch reagirenden, bei 255° schmelzenden, in Wasser und Aether nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Nädelchen und giebt mit verdünnter Salpetersäure ein in hellgelben, bei 181° schmelzenden, feinen Nädelchen krystallisirendes Additionsproduct. Es ist ein Condensationsproduct von 1 Mol. Aethylencyanid und 1 Mol. Anisaldehyd, die sich unter Wasseraustritt vereinigt, dafür aber 2 Mol. Wasser aufgenommen haben. Versuche, Aethylencyanid mit anderen Aldehyden, wie Zimmt- und Acetaldehyd, sowie mit Acetophenon zu condensiren, blieben erfolglos. — Im Weiteren stellte Verfasser noch die Condensationsproducte von Anisaldehyd, Zimmtaldehyd, Furfurol, Piperonal und Salicylaldehyd mit Cyanessigester dar, welche, mit Ausnahme der mit Salicylaldehyd erhaltenen Verbindung, als Derivate der α-Cyanacrylsäure resp. deren Aethyläthers anzusehen sind, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch die verschiedenen Aldehydradicale substituirt ist. Er erhielt so durch Behandeln einer Lösung von 2 g Cyanessigester und 2,5 g Anisaldehyd in ca. 20 g absolutem Alkohol mit einer aus 0,01 bis 0,02 g Natrium frisch bereiteten Natriumäthylatlösung den *p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(OCH_3)-CH{=}C-(CN)COOC_2H_5$, in lichtgelben, deutlich triklin ausgebildeten, bei 85° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslichen Krystallen. Derselbe reagirt neutral

und wird durch Kochen mit Wasser in seine Componenten zerlegt. Die durch Verseifung des Esters gewonnene *p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäure*, $C_6H_4(OCH_3)-CH=C(CN)COOH$, bildet schön ausgebildete, im Gegensatz zu dem Ester in Chloroform schwer lösliche, gelbe, bei 226° schmelzende Nadeln und wird durch rauchende Salpetersäure in bei 186° schmelzende *Nitranissäure* übergeführt. Aus dem Kaliumsalze der Säure wurden ein weifses Bleisalz, ein weifses Baryumsalz, ein orangefarbenes Eisensalz, ein lichtgrünes Kupfersalz und das Zinn-, Quecksilber- und Calciumsalz in Form von amorphen, weifsen Fällungen erhalten. Bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung verwandelt sich der p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäureester in die Verbindung $C_6H_4(OCH_3)CBr=C(CN)COOC_2H_5$, welche weifse, seideglänzende, bei 185° schmelzende Nadeln darstellt. Die p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäure dagegen verhält sich unter gleichen Bedingungen gegen Brom indifferent. Der durch Behandeln molekularer Mengen von Zimmtaldehyd (6 g) und Cyanessigester (5 g) in absolut alkoholischer Lösung (ca. 25 g) mit ganz geringen Gewichtsmengen Natrium in Form von Natriumäthylat dargestellte *Cinnamenyl-α-cyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COOC_2H_5$, bildet gelbe, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche, bei 114° schmelzende Nadeln. Durch Verseifung des Esters wird die *Cinnamenyl-α-cyanacrylsäure*, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COOH$, in rothen, bei 196° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Flocken gewonnen. Von den aus dem Kaliumsalze dargestellten Salzen ist das Bleisalz von gelber, das Baryumsalz von weifser, das Calciumsalz ebenfalls von weifser, das Eisensalz von brauner und das Kupfersalz von grüner Farbe. Der Cinnamenyl-α-cyanacrylsäure-Aethyläther nimmt beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung 1 Mol. Brom auf, wobei er in die weifse, glänzende, bei 95° schmelzende Blättchen darstellende Verbindung $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH=C(CN)COOC_2H_5$ übergeht. Die Cinnamenyl-α-acrylsäure nimmt unter den gleichen Bedingungen kein Brom auf. Der in analoger Weise durch Condensation von Furfurol mit Cyanessigester erhaltene *Furfur-α-cyanacrylsäure-Aethyläther*, $(C_4H_3O)CH=C(CN)COOC_2H_5$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, weifse, glänzende, bei 94° schmelzende, in Chloroform und Alkohol lösliche Nadeln, und die aus demselben abgeschiedene *Furfur-α-cyanacrylsäure*, $(C_4H_3O)CH=C(CN)COOH$, stellt, nach dem Umkrystallisiren aus 40 proc. Alkohol, goldgelbe, bei 218° schmelzende, in heifsem Wasser und kaltem Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Gegen Brom in Eisessiglösung verhält sich der

Furfur-α-cyanacrylsäure-Aethyläther ebenso wie der p-Methoxyphenyl-α-cyanacrylsäure-Aethyläther. Die hier entstehende *Bromverbindung* $(C_4H_3O)CBr{=}C(CN)COOC_2H_5$ erscheint in feinen, goldgelben, bei 111° schmelzenden Nadeln. Der durch Behandeln von 2,5 g Piperonal und 2 g Cyanessigester in einer Lösung von 10 g absolutem Alkohol mit 0,04 g Natrium in Form von Natriumäthylat entstehende *Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäure-Aethyläther*, $C_6H_3(O_2CH_2)CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 106° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Chloroform löslichen Blättchen und die durch Verseifung des Esters gewonnene *Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäure*, $C_6H_3(O_2CH_2)CH{=}C(CN)COOH$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in gelben, bei 230° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Aether löslichen Nadeln ab. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung giebt der Methylendioxyphenyl-α-cyanacrylsäure-Aethyläther eine gut ausgebildete, gelbe, bei 131° schmelzende Krystalle darstellende *Bromverbindung* $C_6H_3(O_2CH_2)CBr{=}C(CN)COOC_2H_5$. Ganz anders wie die eben erwähnten Aldehyde verhält sich der Salicylaldehyd bei der Condensation mit Cyanessigester. Beim Behandeln molekularer Mengen Salicylaldehyd und Cyanessigester in absolut alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge Natrium in Form von Natriumäthylat entsteht nämlich *o-Oxybenzaldicyanessigsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(OH)CH[-CH(CN)COOC_2H_5, -CH(CN)COOC_2H_5] \cdot {}^1/_2 H_2O$, welcher in neutral reagirenden, weifsen, hartkörnigen, bei 140° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig löslichen Krystallen erhalten wird und beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak ein grauweifses, bei 280° schmelzendes, in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser nicht, in Alkohol nur spurenweise, in Eisessig dagegen äufserst leicht lösliches *Imid*, $C_6H_4(OH)CH[-CH(CN)CO-, -CH(CN)CO-]{=}NH$, liefert. Das durch Verseifung des Esters erhaltene *Kaliumsalz der o-Oxybenzaldicyanessigsäure* ist ein gelbes Krystallpulver und das aus diesem dargestellte *Silbersalz*, $C_6H_4(OH)CH[-CH(CN)COOAg, -CH(CN)COOAg]$, ist ebenfalls gelb gefärbt. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes der o-Oxybenzaldicyanessigsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhält man nicht die erwartete, freie o-Oxybenzaldicyanessigsäure, sondern in grauweifsen, bei 182° schmelzenden, in absolutem Alkohol und Benzol löslichen Nadeln krystallisirendes *Cyancumarin*, $C_6H_4[-O-CO, -CH{=}C-CN]$, welches beim Kochen mit wässeriger Kalilauge und Zersetzen des so erhaltenen Kaliumsalzes mit ver-

dünnter Schwefelsäure bei 187° schmelzende *Cumarincarbonsäure*[1]), $C_6H_4[-O-CO, -CH=C-COOH]$, liefert, die auch direct durch Kochen des o-Oxybenzaldicyanessigsäureesters mit der anderthalbfachen Menge wässeriger Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure in weifsen, bei 187 bis 188° schmelzenden, in Aether, Benzol und Petroläther nicht, in Alkohol aber löslichen Nadeln gewonnen wird. Das *Silbersalz* hat die Formel $C_{10}H_5O_4Ag$ und das *Baryumsalz* die Formel $(C_{10}H_5O_4)_2Ba$. Das aus der Cumarincarbonsäure durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak dargestellte *Amid* ist in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich und krystallisirt aus mit Eisessig versetztem Alkohol in grauweifsen, flockigen, bei 236° schmelzenden Massen. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung liefert endlich der o-Oxybenzaldicyanessigester eine *Bromverbindung* von der Formel $C_{11}H_8NO_3Br_3$, welche ein neutral reagirendes, zwischen 125 und 128° schmelzendes, in Alkohol, heifsem Chloroform, Aether und Benzol sehr leicht, in Eisessig leicht lösliches, orangerothes Krystallpulver darstellt und durch Kochen mit Wasser zerstört wird. *Wt.*

---

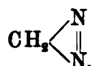
## Diazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

H. von Pechmann. Ueber Diazomethan[2]). — Bei der Einwirkung von Alkalien auf acylirte Nitrosamine der allgemeinen Formel Ac.NR.NO, in welcher $R = CH_3$, $C_2H_5$, $CH_2.C_6H_5$ u. s. w., $Ac = CH_3.CO$, $C_6H_5.CO$, $CO.NH_2$ und $CO_2C_2H_5$ ist, entstehen unter bestimmten Bedingungen gelbe Körper, welche wahrscheinlich als Diazoverbindungen der Methankohlenwasserstoffe zu betrachten sind. So wird unter Bedingungen, welche Verfasser später eingehender mittheilen wird, in einer Ausbeute von 50 Proc. aus Nitrosomethylbenzamid, Nitrosomethylurethan und ähnlichen Nitrosoderivaten des Methylamins *Diazomethan* als gelbes Gas erhalten, welches in der Kälte wahrscheinlich zu einer gelben Flüssigkeit condensirbar ist. Scheinbar geruchlos, ist es höchst giftig und verursacht beim Arbeiten heftige Beschwerden. Bisher ist die Verbindung nur in ätherischer Lösung dargestellt worden. Dennoch konnte ihre Zusammensetzung mit Hülfe ihrer Um-

---

[1]) C. Stuart, Chem. Soc. J. 49, 365; JB. f. 1886, S. 1515. — [2]) Ber. 27, 1888—1891.

setzungen einwandfrei festgestellt werden. Danach erweist sich Diazomethan als die Muttersubstanz des Diazoessigäthers und entspricht der Formel

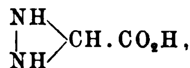


Durch Salzsäure wird die gelbe ätherische Lösung der Substanz sofort entfärbt unter Bildung von Chlormethyl und einer der obigen Formel genau entsprechenden Menge Stickstoff; ebenso leicht zersetzt Wasser. Durch Jod wird Diazomethan unter Abspaltung von Stickstoff in Methylenjodid übergeführt. Die entwickelte Menge Stickstoff ist der verbrauchten Menge Jod äquivalent, so dafs eine ätherische Diazomethanlösung mittelst einer ätherischen Jodlösung titrirt werden kann. Aus dem schnellen Rückgange des Titers geht hervor, dafs die ätherische Diazolösung spontan zerfällt. — Wird in die ätherische Lösung so lange Fumarsäureester eingetragen, bis die Flüssigkeit fast entfärbt ist, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine farblose Krystalldruse, welche, mit Aether gewaschen und aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirt, rein ist und den *Pyrazolin-4-5-dicarbonsäuremethylester* darstellt. Wie nach den vorigen, so verhält sich somit auch nach dieser Reaction das Diazomethan dem Diazoessigäther vollkommen analog. Der oben genannte Ester ist dem 3-5-Dicarbonester von Buchner sehr ähnlich; glänzende, rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 97°, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heifsem Wasser, schwer in Aether und Ligroin. Beim Kochen mit Mineralsäuren zerfällt er unter Abspaltung von Kohlensäure und Hydrazin; beim Destilliren liefert er unter Stickstoffentwickelung ein bei 200 bis 202° siedendes, farbloses Oel, aus dessen Verseifungsproducten die cis-trans-Trimethylen-1-2-dicarbonsäure von Buchner, Nädelchen vom Schmelzp. 175°, isolirt werden konnte. — Gegen Silbernitrat und Fehling'sche Lösung verhält sich Diazomethan wie Diazoessigäther, Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte reducirt, Kork in kurzer Zeit gebleicht und zerstört. Diazoäthan ist auf demselben Wege, wie Diazomethan, erhalten worden. *Kp.*

R. Jay u. Th. Curtius. Zur Reduction des Diazoessigesters [1]). — Verfasser theilen die Ergebnisse ihrer Versuche zur Darstellung von Hydrazinsalz aus diazotirten Amidoverbindungen mit. 1. *Darstellung von Hydrazinsalzen aus Chloressigsäure* [2]). Gleiche Theile Chloressigsäure und Salmiak werden in der doppelten Menge

[1]) Ber. 27, 775—778. — [2]) Das Verfahren ist patentirt.

Wasser gelöst und gleichfalls die doppelte Menge Kalk so langsam zugegeben, dafs die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 40 bis 50° steigt. Danach wird einen Tag lang bei 50° stehen gelassen und am zweiten Tage auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Ammoniaks erwärmt. Darauf wird die mit concentrirter Salzsäure übersättigte Flüssigkeit zur Trockne gedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol überschichtet und durch Einleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung unter Erwärmen eine völlige Lösung erzielt. Diese wird wiederum auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit soviel Natriumacetat versetzt, dafs mit Natriumnitrit eine heftige Reaction nicht mehr eintritt. Schliefslich wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Eis gekühlt, mit einer der angewandten Menge Chloressigsäure gleichen Menge Natriumnitrit diazotirt und der entstandene Diazoessigester in der üblichen Weise mit Aether ausgeschüttelt und gereinigt. Zur Gewinnung des Hydrazinsalzes aus Diazoessigester wird dieser (50 g) mit einem Gemisch von Eisenvitriol (350 g in 300 g Wasser) und Natronlauge (600 g 1 : 14) unter gelindem Erwärmen bis 40° und Umrühren reducirt (20 Minuten). Dem Filtrat nebst Waschwässern wird nach dem Ansäuern das Hydrazin durch Ausschütteln mit Benzaldehyd entzogen. Die Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge ist weniger vortheilhaft. Die Ausbeuten betragen bis zu 92 Proc., dagegen diejenigen von Diazoessigester aus Chloressigsäure niemals mehr als 30 Proc. In gleicher Weise wie Diazoessigester lassen sich alle Substanzen, welche die Azogruppe $N_2$ an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, so auch diejenigen, welche aus Proteïnstoffen dargestellt werden können, in Hydrazin überführen. Demgemäfs wurde aus Leim, Blut, Hühnereiweifs, Käse, Haaren und Wolle durch auf einander folgende Einwirkung von Mineralsäuren, Alkohol, Nitrit und schliefsliche Reduction Hydrazinsalz, jedoch durchgängig in sehr geringer Ausbeute gewonnen. 2. *Vorgang bei der Reduction des Diazoessigesters in alkalischer Lösung.* Durch saure Reductionsmittel wird Diazoessigester schliefslich in Ammoniak und Glycocoll gespalten; intermediär entstehen Hydraziessigsäure,




oder Hydrazinessigsäure, $NH_2{-}NH.CH_2.COOH$. Die letzte Verbindung wurde bisher noch nicht erhalten. Dagegen kann bei der Reduction in alkalischer Lösung die *Hydraziessigsäure* in

Form ihres Silbersalzes isolirt werden. Die freie Säure ist nicht beständig, sondern zerfällt mit Säuren sofort in Hydrazin und Glyoxylsäure. Das erwähnte Silbersalz wird durch Fällung der filtrirten und mit Essigsäure genau angesäuerten Reductionsflüssigkeit des Diazoessigesters mit Silbernitrat als farbloser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag erhalten, aus welchem die freie Säure gleichfalls nicht darzustellen war. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Salz Hydrazinsulfat. Dafs die alkalische Reductionsflüssigkeit selbst noch kein Hydrazin, sondern nur Hydraziessigsäure enthält, geht daraus hervor, dafs Benzaldehyd kein Benzalazin abscheidet. Wird die Flüssigkeit dagegen angesäuert, so fällt diese Verbindung sofort aus. In den vom Hydrazin vermittelst Benzaldehyd befreiten Mutterlaugen läfst sich die Glyoxylsäure vermittelst ihres Hydrazons, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 137°, leicht nachweisen. *Kp.*

C. D. Harries. Aethanhydrazoäthan[1]. — *Diformylhydrazin* liefert leicht ein Bleisalz, welches mit Jodäthyl sich wesentlich in Jodblei und *Diformyläthanhydrazoäthan* umsetzt. Aus diesem entsteht durch Verseifung *Aethanhydrazoäthan*; daneben tritt Aethylhydrazin in geringer Menge auf. *Diformylhydrazin* hat Verfasser durch Erwärmen von Hydrazinhydrat mit Ameisensäure gewonnen. Beim Versetzen der wässerigen Lösung der Verbindung mit alkoholischem Natron unter Eiskühlung entsteht stets ein Gemisch von Mono- und Dinatriumsalz. Das Mononatriumsalz wird durch absoluten Alkohol in verfilzten Nadeln ausgefällt, die Dinatriumverbindung wurde aus der Mutterlauge in langen Nadeln erhalten. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch, reduciren Fehling'sche Lösung und zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Hydrazin und Natriumformiat. Zur Darstellung des Bleisalzes wird Diformylhydrazin (50 g in 300 g Wasser) zunächst mittelst einer Lösung von Natrium (26 g) in 80 proc. Alkohol (300 g) unter sorgfältiger Eiskühlung in die Natriumverbindung übergeführt und zu der entstandenen kalten Lösung 1 Liter basische Bleiacetatlösung gesetzt. Das sich abscheidende amorphe Bleisalz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und abgeprefst. Es reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und wird beim Kochen mit Wasser kaum verändert. Das bei 105° getrocknete und fein gepulverte Bleisalz wird mit dem gleichen Gewichte trockenem Sand und etwas Magnesiumoxyd (5 g auf 150 g) vermischt und je 60 g der Mischung

[1] Ber. 27, 2276—2282.

mit 45 g Jodäthyl 20 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt. Nach beendetem Erhitzen öffnen sich die Röhren unter Druck; es entweicht ein Gemisch eines brennbaren und eines indifferenten Gases (Stickstoff). Dem grünlichgelb gefärbten Rückstande wird ein Theil des entstandenen Diformyläthanhydrazoäthans durch Aether entzogen; den Rest gewinnt man durch Auskochen des mit Aether behandelten Rückstandes mit Wasser. Daneben gehen in die wässerige Lösung noch Diformyläthylhydrazin und eine hochsiedende Base, welche mit alkalischer Kupferlösung eine blutrothe Färbung liefert. Das *Diformyläthanhydrazoäthan* wurde bisher nur als dickflüssiges Oel erhalten, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Säuren löslich, in Alkalien unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, unter 20 mm Druck nicht ganz unzersetzt zwischen 120 bis 130° übergeht und Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nur wenig reducirt. Zur Abspaltung der beiden Formylgruppen wird die Verbindung mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf zur Abscheidung von etwas vorhandenem Aethylhydrazin Salzsäuregas in die erkaltete Lösung geleitet, das Filtrat mit Alkalilösung und gepulvertem Alkali versetzt und die sich oben ansammelnde Base abdestillirt. Das Destillat wird mit festem Kali getrocknet und zur möglichst vollständigen Entfernung des Wassers wiederholt über Baryumoxyd destillirt. — Auch aus der oben erwähnten wässerigen Lösung läfst sich Aethanhydrazoäthan gewinnen, indem man dieselbe bis zur Syrupconsistenz eindampft, den Syrup mit Kalilauge und gepulvertem Kali versetzt und das abgeschiedene Basengemenge abdestillirt. Das mit Kali getrocknete Destillat siedet der Hauptmenge nach zwischen 80 bis 90° (Aethanhydrazoäthan), dann folgt ein Gemisch von diesem und Aethylhydrazin, schliefslich bei 200° die erwähnte Base, gemischt mit etwas unveränderter Formylverbindung. *Aethanhydrazoäthan*, $C_2H_5.NH-NH.C_2H_5$, konnte bisher noch nicht völlig wasserfrei erhalten werden; es bildet eine wasserhelle, lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherisch-ammoniakalischem Geruch, welche bei 758 mm Druck bei 84 bis 86° siedet, Fehling'sche und Silberlösung reducirt, Kautschuk angreift und grofse Aehnlichkeit mit dem Aethylhydrazin zeigt. Es ist eine zweisäurige Base. Das Chlorhydrat entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die wässerige Lösung der Base als Blätter, welche unter Zersetzung bei 160° schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150 bis 160° wird Aethanhydrazoäthan in Ammoniak und Chloräthyl gespalten. Bei

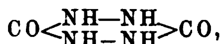
der Oxydation mit rothem Quecksilberoxyd entsteht nicht eine Azoverbindung, sondern neben Stickstoff und Wasser Quecksilberäthyl. Daneben entsteht in geringer Menge eine neue Base, die jedoch noch eingehender Untersuchung bedarf. Mit Natriumnitrit liefert Aethanhydrazoäthan im Wesentlichen Aethylnitrit neben einer noch nicht näher charakterisirten Nitrosoverbindung. *Kp.*

Th. Curtius und K. Heidenreich. Ueber Hydrazi- und Azocarbonester [1]). — *Hydrazicarbonsäureester*, $CO_2C_2H_5.NH-NH.CO_2C_2H_5$, entsteht unter energischer Reaction durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Hydrazinhydrat. Zur Abschwächung läfst man die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen und scheidet den Ester durch Zusatz von Wasser ab. Grofse, farblose Prismen aus siedendem Wasser oder Alkohol, welche bei 130° schmelzen und gegen 250° unter Zersetzung sieden. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden erst beim Erwärmen reducirt; Säuren und Alkalien spalten erst beim Kochen in Hydrazin, Kohlensäure und Alkohol. Aus heifsem, wässerigem Ammoniak krystallisirt die Verbindung unverändert aus, ebenso wird sie durch Essigsäureanhydrid, Quecksilberoxyd und durch Natriumnitrit in der Kälte nicht angegriffen. Die freie Säure konnte bisher nicht dargestellt werden. *Azocarbonsäureester*, $CO_2C_2H_5-N=N-CO_2C_2H_5$, wird durch Auflösen des Hydrazicarbonesters in concentrirter Salpetersäure erhalten, welcher einige Tropfen rauchender Säure hinzugefügt werden. Darauf wird unter Wasserkühlung einige Stunden stehen gelassen, wonach sich die neue Verbindung als unlösliches, orangegelbes Oel allmählich abscheidet. Dasselbe wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda und Wasser behandelt, danach mit Chlorcalcium getrocknet und der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Orangegelbes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung, unter 13 mm Druck bei 106° unverändert siedet. Im Gegensatz zu dem Hydraziester ist die Verbindung leicht verseifbar; so entsteht mit concentrirter Natronlauge unter Erwärmung ein Natriumsalz, mit Ammoniak schon in der Kälte das bereits von Thiele dargestellte Azocarbonamid. *Kp.*

Th. Curtius und Karl Heidenreich. Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff [2]). — *Carbazid* oder *Stickstoffkohlenoxyd*, $CO(N_3)_2$, das Analogon des Phosgens, $COCl_2$, bildet sich beim Behandeln von salzsaurem Carbohydrazid mit 2 Mol. Natrium-

[1]) Ber. 27, 773—774. — [2]) Daselbst, S. 2684—2685.

nitrit in wässeriger Lösung in der Kälte als ein farbloses Oel, welches beim Berühren heftig explodirt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterläſst die Verbindung beim Verdunsten in langen, spieſsigen Krystallen, welche bei heller Belichtung spontan explodiren, zuweilen aber längere Zeit haltbar sind. Stickstoffkohlenoxyd ist in Alkohol und Aether leicht löslich, überaus flüchtig und von betäubendem Geruch. Beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung wird es glatt in Stickstoffwasserstoff und Diphenylharnstoff übergeführt. Hieraus ergiebt sich seine Constitution. *Bishydrazicarbonyl* oder *Diharnstoff*,



entsteht beim Erhitzen von Hydrazidicarbonester mit Hydrazinhydrat auf 100° im Rohr. Das aus Wasser umkrystallisirte Product bildet monosymmetrische, in kaltem Wasser und in Alkohol schwer lösliche, bei 270° schmelzende Prismen. Die Verbindung ist eine starke einbasische Säure; analysirt wurden das Ammonium-, Baryum-, Silber- und Diammoniumsalz, von welchen das erste mit 1 Mol., das zweite mit 3 Mol. Wasser krystallisirt, die beiden anderen wasserfrei sind. Mit Benzaldehyd entsteht ziemlich schwierig eine farblose Monobenzalverbindung, bei 253° schmelzende Prismen, welche noch ein Silbersalz liefern. Der sonst sehr beständige Diharnstoff wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° in Hydrazin und Kohlensäure gespalten. Oxydationsmittel führen ihn nicht in die Azoverbindung über. Als *Methenylcarbohydrazid* sprechen Verfasser eine Substanz an, farbloses Pulver aus Alkohol, vom Schmelzp. 181°, welche beim Erhitzen von Carbohydrazid mit Orthoameisenester im Rohr auf 100° entsteht. Der Körper ist eine schwache einbasische Säure und spaltet sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Carbohydrazid und Ameisensäure. *Kp.*

---

## Phosphor-, Arsen-, Borverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

W. B. Shober und F. W. Spanutius. Vorläufige Mittheilung über Phosphorcyanwasserstoffsäure[1]). — Die Verfasser versuchten die der Cyanwasserstoffsäure entsprechende *Phosphorverbindung* durch Erhitzen von Chloroform mit Zinkphosphid nach der

[1]) Amer. Chem. J. 16, 229—232.

Gleichung: $2CHCl_3 + Zn_3P_2 = 2HCP + 3ZnCl_2$ darzustellen, was ihnen aber nicht gelang. Dagegen erhielten sie auf anderem Wege das *Natriumsalz der Phosphorcyanwasserstoffsäure.* Ein Verbrennungsrohr von 75 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser wurde am vorderen Ende mit einem Chlorcalciumrohr, einer concentrirte Schwefelsäure und zwei gesättigte Kupfersulfatlösung enthaltenden Woulff'schen Flaschen, am hinteren Ende mit einem 35 cm langen Natronkalkrohr, einem zweiten mit Aetzkalistückchen gefüllten Rohr, zwei Schwefelsäure enthaltenden Waschflaschen und zuletzt mit einer Kaliumpermanganatlösung enthaltenden Waschflasche verbunden und der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt. Dann wurde ein kleines glänzendes Stück Natrium (ca. 1,5 g), welches unter Benzol abgeschnitten war, in das Verbrennungsrohr gebracht und unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes das dem Natrium anhaftende Benzol durch Erwärmen ausgetrieben. Hiernach wurde an Stelle des Wasserstoffs Phosphin, welches aus Zinkphosphid und Schwefelsäure dargestellt wurde, so lange über das erhitzte Natrium geleitet, bis dasselbe sich in einen schwarzen Körper verwandelt hatte, und dann vor dem Abkühlen durch den Apparat noch eine Stunde lang trockenes, luft- und kohlensäurefreies Kohlenoxyd geleitet. Das auf solche Weise gewonnene Product entzündete sich an der Luft, und beim Behandeln desselben mit vollständig wasserfreiem Alkohol färbte sich der Alkohol tief roth unter Ausscheidung eines Niederschlages. Wegen seiner äufserst leichten Zersetzbarkeit war es unmöglich, den Körper zu analysiren. Dafs aber in dem schwarzen Producte in der That das *Natriumsalz der Phosphorcyanwasserstoffsäure*, $NaCP$, vorlag, wurde durch sein Verhalten gegen Wasser nachgewiesen, mit welchem in Berührung es sich nach der Gleichung: $NaCP + 2H_2O = HCOONa + PH_3$ in Phosphin und ameisensaures Natrium zersetzt. *Wt.*

Arthur W. Palmer. Dimethylarsin[1]). — Kakodylchlorid wird durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt, die entstandenen Gase durch Wasser geleitet, dann mit Chlorcalcium getrocknet und das gebildete Dimethylarsin in einer Eiskochsalzmischung condensirt. Bei nicht genügender Reduction bildet sich Kakodyl. *Dimethylarsin*, $(CH_3)_2AsH$, Siedep. 36 bis 37° (uncorr.), farblose, bewegliche Flüssigkeit, besitzt den charakteristischen Kakodylgeruch und entflammt heftig an der Luft. *Btz.*

V. Gasselin. Einwirkung von Borfluorid auf einige orga-

[1]) Ber. 27, 1378—1379.

nische Verbindungen [1]). — Zur Darstellung von *Borfluorid*, $BoFl_3$, in grofsen Mengen löst man am besten Borsäureanhydrid in concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. und giebt nach dem Erkalten fein pulverisirtes, krystallisirtes Calciumfluorid zu der Lösung. Der Flufsspath des Handels eignet sich nicht dazu, da er zuviel Silicium enthält. Bei Anwendung von Schwefelsäure von 66° Bé. geht die einmal begonnene Entwickelung gleichmäfsig bei einer 130° nicht überschreitenden Temperatur weiter. Um kleine Mengen Borfluorid darzustellen, zersetzt man am besten Kaliumfluorborat mit Schwefelsäure. Mit *Kohlenoxyd* verbindet sich das Borfluorid auf keine Weise und ebenso auch nicht mit *Methan*. Die Einwirkung von Borfluorid auf Methylalkohol ist schon 1840 von Kuhlmann [2]) untersucht. Verfasser fand, dafs Methylalkohol in der Kälte 1 Mol. Borfluorid absorbirt. Bei der Destillation des Productes entwickelte sich zuerst Borfluorid, dann gingen etwa 10 Proc. zwischen 80 und 120°, ferner 50 Proc. zwischen 110 und 130° über und der Rest, welcher oberhalb 130° siedete, zersetzte sich unter Entwickelung von Borfluorid und Fluorwasserstoff. Der zwischen 80 und 120° siedende Theil des Destillationsproductes lieferte bei der Rectification eine in langen, bei 41,5° schmelzenden Prismen krystallisirende, bei 87° siedende, in den Kohlenwasserstoffen unlösliche, in Methyl- und Aethylalkohol unter Zersetzung lösliche Verbindung, welche als *Bordifluormethylin*, $Bo(=Fl_2, -OCH_3)$, bezeichnet wurde. Die Verbindung raucht an der Luft, und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure, Fluorwasserstoffborsäure und Methylalkohol nach der Gleichung: $2 BoFl_2OCH_3 + 3 H_2O = 2 CH_3OH + Bo(OH)_3 + BoFl_4H$. Das specifische Gewicht des Bordifluormethylins wurde zu 2,77 bestimmt. Metallisches Natrium wirkt selbst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° nicht auf dasselbe ein. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Bordifluormethylin nach der Gleichung: $BoFl_2OCH_3 + CH_3ONa = BoFl(OCH_3)_2 + NaFl$ *Borfluordimethylin*, $BoFl(OCH_3)_2$, welches eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft rauchende und mit schöner, grüner Farbe verbrennende, bei 53° siedende Flüssigkeit darstellt, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, in den Kohlenwasserstoffen unlöslich ist, sich mit Wasser in Borsäure, Fluorwasserstoffsäure und Methylalkohol zersetzt und bei 0° das spec. Gew. 1,053 besitzt. Durch Behandeln mit Natriummethylat in der Kälte wird das Borfluordimethylin in *Borsäure-Trimethyläther*, $Bo(OCH_3)_3$, übergeführt,

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 5—83. — [2]) Ann. Chem. 33, 205.

welcher eine farblose, bei 55 bis 56° siedende Flüssigkeit von alkoholischem Geruch darstellt, an der Luft mit schöner grüner Flamme brennt, in Berührung mit feuchter Luft sich rasch zersetzt und auch durch Einwirkung von Natriummethylat auf Bordifluormethylin erhalten wird, wie man auch durch Einwirkung von Borfluorid auf Borsäure-Trimethyläther wieder Bordifluormethylin und Borfluordimethylin gewinnt. Auch die Reaction zwischen Borfluorid und Natriummethylat verläuft unter Bildung von Bordifluormethylin. Aus dem zwischen 120 und 130° siedenden Antheile des Einwirkungsproductes von Borfluorid auf Methylalkohol wurde eine *molekulare Verbindung von Borfluorid und Methyläther*, $BoFl_3 + (CH_3)_2O$, in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit abgeschieden, welche bei 126 bis 127° siedet, an der Luft raucht und selbst beim Abkühlen mit Chlormethyl nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Methyläther, Fluorwasserstoffsäure, Borsäure und Fluorwasserstoffborsäure. Sie entsteht auch durch directe Vereinigung von Borfluorid mit Methyläther, ihr specifisches Gewicht beträgt 1,141 bei 0°. Natrium wirkt auf dieselbe nicht ein. Der über 130° siedende Antheil des Einwirkungsproductes von Borfluorid auf Methylalkohol stellt eine saure, gelbliche, ölige Flüssigkeit dar und besteht aus einem Gemenge von Borsäure, Fluorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffborsäure, enthält aber keine Borfluoroxysäure. Ebenso wie der Methylalkohol, so absorbirt auch *Aethylalkohol* genau 1 Mol. Borfluorid und man erhält hierbei die völlig analogen Verbindungen, wie beim Methylalkohol. Das hier entstehende *Bordifluoräthylin*, $Bo(=Fl_2, -OC_2H_5)$, bildet bei 23° schmelzende Prismen, siedet bei 82°, und zersetzt sich mit Wasser in Aethylalkohol, Borsäure und Fluorwasserstoffborsäure. Durch Behandeln mit Natriumäthylat wird es in den bei 118 bis 119° siedenden *Borsäure-Triäthyläther*, $Bo(OC_2H_5)_3$, übergeführt, welcher wieder durch Behandeln mit Borfluorid in Bordifluoräthylin und *Borfluordiäthylin*, $BoFl(OC_2H_5)_2$, umgewandelt wird, welches letztere eine nicht krystallisirende, farblose, sehr bewegliche, bei 78° siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit darstellt und durch Wasser in Aethylalkohol, Fluorwasserstoffsäure und Borsäure zersetzt wird. Die bei der Einwirkung von Borfluorid auf Aethylalkohol ebenfalls sich bildende *molekulare Verbindung von Borfluorid mit Aethyläther*, $BoFl_3 + (C_2H_5)_2O$, stellt eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende, bei 123° unter gewöhnlichem Druck siedende und in Aethylalkohol unter Zersetzung lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,154 bei 0° dar

und entsteht auch durch directe Einwirkung von Borfluorid auf Aethyläther. Bei der Wiederholung der Versuche von Landolph[1]) über die Einwirkung von Borfluorid auf *Aethylen* fand Verfasser, daſs völlig reines *Aethylen* auf Borfluorid nicht einwirkt, und nimmt derselbe an, daſs die von Landolph (l. c.) erhaltene Verbindung die eben beschriebene molekulare Verbindung von Borfluorid und Aethyläther war, welche dadurch entstanden war, daſs derselbe nicht völlig von Aether befreites Aethylen zu seinen Versuchen verwendet hat. Ebenso konnte Verfasser auch nicht die von Landolph[2]) durch Einwirkung von Borfluorid auf *Aceton* gewonnenen Verbindungen erhalten. Er erhielt bei der Einwirkung von Borfluorid auf *Aceton*, welches aus seiner Natriumbisulfitverbindung dargestellt war, nur eine in langen, gegen 35 bis 40° schmelzenden Prismen krystallisirende und sich gegen 50° zersetzende Verbindung, welche bei der Destillation nur Condensationsproducte des Acetons, wie Mesityloxyd, Mesitylen, Phoron und einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$ lieferte, welcher letztere möglicher Weise als Penta-Allylen, $(C_3H_4)_5$, anzusprechen ist. Bei der Einwirkung von Borfluorid auf trockenes *Amylen* erhielt Verfasser auch nicht die von Landolph[3]) bei dieser Reaction gewonnene Fluorwasserstoffborsäure, sondern er fand, daſs das Amylen sich hierbei zu *Di-* und *Triamylen* polymerisirt. Auf *Benzol* war Borfluorid vollständig ohne Einwirkung. Auch bei der Einwirkung von Borfluorid auf *Aethal*, *Glycol* und *Glycerin* wurden keine bestimmten Verbindungen erhalten. Bei der Einwirkung von Borfluorid endlich auf *Phenol*, *Thymol* und *Resorcin* entstehen ebenfalls keine Fluorborverbindungen dieser Phenole. Phenol und Thymol absorbiren zwar Borfluorid, verbinden sich aber nicht mit demselben. Bei der Einwirkung von Borfluorid auf Resorcin wurde eine schwärzliche Masse erhalten, welche nach der Reinigung durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure ein dunkelrothes Pulver darstellte und durch Aether in zwei Körper getrennt wurde, von denen der eine als *Diresorcin*, $C_{12}H_{10}O_4 . 2H_2O$, der andere als der *Resorcinäther*, $(OH)C_6H_4{-}O{-}C_6H_4(OH)$, von Barth und Weidel erkannt wurde. — Schlieſslich machte Verfasser noch einige Mittheilungen über die Analyse organischer, fluor- und borhaltiger Verbindungen. Für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs empfiehlt er ein Gemisch von Bleichromat und Kupferoxyd zu verwenden und vor

---

[1]) Ber. 12, 1583; JB. f. 1879, S. 560. — [2]) Ber. 12, 1578; JB. l. c. — [3]) Ber. 12, 1583; JB. l. c.

demselben noch eine 6 bis 8 cm lange Schicht von frisch calcinirtem Bleioxyd anzubringen und das Verbrennungsrohr nur bis zur dunkeln Rothgluth zu erhitzen. Für die Titrirung von Borsäure sind *Blau Poirrier*, $C_4B$, und Phenolphtaleïn in Gegenwart polyatomiger Alkohole ausgezeichnete Indicatoren. Bei der Titrirung von Fluorwasserstoffsäure neben Borsäure titrirt man erst die Fluorwasserstoffsäure mit Congoroth als Indicator; ist hier der Farbenumschlag erfolgt, setzt man Blau Poirrier, $C_4B$, zu und titrirt damit die Borsäure. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Fluor neben Bor wird die zu analysirende Verbindung in Wasser gelöst, nach dem Hinzufügen von Ammoniak mit eisen- und thonerdefreiem Calciumnitrat versetzt, die Masse zum Sieden erhitzt und nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade auf 100° und Abkühlenlassen das ausgeschiedene Fluorcalcium abfiltrirt. Das im Filtrat noch enthaltene Fluor (1 bis 3 Proc.) mufs durch Zusatz von Ammoniumcarbonat und Aufkochen ebenfalls noch gefällt und abfiltrirt werden. Die beiden Filter mit dem Fluorcalcium werden verascht, die Asche in einem Platintiegel mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade bei 100° digerirt, zur Trockne eingedunstet und jede Spur von Essigsäure verjagt. Dann nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt das Fluorcalcium ab, glüht und wiegt es. Zur Controle wiegt man es dann nochmals als Gyps. Die beiden Filtrate vom Fluorcalcium werden bei 100° mit Ammoniumoxalat versetzt und nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erkalten gelassen und filtrirt. Man prüft, ob die Flüssigkeit auch keinen Kalk mehr enthält. Sie enthält alle Borsäure in Gestalt ihres Ammoniumsalzes neben überschüssigem Ammoniumnitrat und Ammoniumoxalat. Die Flüssigkeit wird in einer Platinschale über einer darin befindlichen gewogenen Menge Kalk, oder besser noch von gebrannter Magnesia zur Trockne eingedampft und schliefslich geglüht und gewogen. Die Gewichtszunahme der Platinschale giebt das Gewicht des von der Magnesia festgehaltenen Borsäureanhydrids an. Ein von Ditte[1]) angegebenes Verfahren zur Bestimmung von Fluor und Bor besteht darin, dafs man das Fluorborat mit Chlorcalcium in Gegenwart eines äquimolekularen Gemisches von Chlorkalium und Chlornatrium schmilzt und das gebildete Calciumborat von dem Fluorcalcium durch Lösen in heifsem, concentrirtem Ammoniumnitrat trennt. Bei der Bestimmung von Natriumfluorborat auf diese Weise ist zu beobachten,

[1]) Compt. rend. 80, 490—561.

dafs das Chlorcalcium nach der Gleichung: $BoFl_4Na + CaCl_2 + 3H_2O = CaFl_2 + 2HFl + HCl + NaCl + Bo(OH)_3$ nur die Hälfte des Fluors als Fluorcalcium fällt, während die andere Hälfte desselben als Fluorwasserstoffsäure in Lösung geht. Nach dem Fällen mit Chlorcalcium mufs also die Flüssigkeit mit Alkali gesättigt werden, um die Fluorwasserstoffsäure zu neutralisiren und durch das Chlorcalcium fällbar zu machen. *Wt.*

A. Ghira. Darstellung von Bleitriäthyl [1]). — Löwig [2]) und Klippel [3]) hatten bleiorganische Verbindungen vom Typus $PbX_3$ bezw. $Pb_2X_6$ beschrieben, welche bei Einwirkung von Bleinatriumlegirungen auf Jodäthyl bezw. Jodamyl entstünden. Der Verfasser constatirt, dafs bei Ausschlufs von Feuchtigkeit diese Körper überhaupt nicht mit einander reagiren, dafs aber bei Gegenwart von Wasser stets *Bleitetraäthyl* entsteht. Verbindungen von dem genannten Typus sind in Wahrheit daher überhaupt nicht bekannt. *Btz.*

---

# Aromatische Reihe.

## Allgemeines.

Adolf Baeyer. Ueber die Constitution des Benzols. IX. Ueber die Reductionsproducte des Benzols [4]). — Als Ausgangspunkt zur Gewinnung der einfachsten hydrirten Benzolabkömmlinge erwies sich das aus dem Succinylobernsteinsäureester leicht zugängliche *p-Diketohexamethylen* (*Cyklohexandion*) als ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial. Natriumamalgam verwandelt dasselbe bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure in das entsprechende Glycol, den *Chinit*, $C_6H_{10}(OH)_2$, der in zwei geometrisch-isomeren Formen vom Schmelzp. 139° bezw. 102° auftritt. Im Chinit lassen sich an Stelle von Hydroxyl ein bezw. zwei Halogenatome einführen. Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure liefert das *Dibromid des Cyklohexans*, Krystalle vom Schmelzp. 113° (trans-Form), das von Chinolin unter Herausnahme von 2 Mol. Bromwasserstoff in *Dihydrobenzol* umgewandelt wird. Letzteres bildet eine terpenartige Flüssigkeit vom Siedep. 84 bis 86°, die sich

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 42—45. — [2]) JB. f. 1860, S. 380, 383. — [3]) JB. f. 1853, S. 484. — [4]) Ann. Chem. 278, 88—116.

gegenüber Permanganat, Brom u. s. w. als ungesättigt erweist und mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische blaue Farbenreaction giebt. Das *Jodhydrin des Cyklohexans*, aus dem Chinit durch vorsichtige Behandlung mit Jodwasserstoff erhalten, liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure *Oxycyklohexan* (*Hexahydrophenol*) (Oel vom Siedep. 160 bis 161°) und aus diesem entsteht das entsprechende Keton durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Andererseits führt der Ersatz des Hydroxyls durch Brom mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure zum *Monobromcyklohexan* (Oel vom Siedep. 162 bis 163°) und Herausnahme von Halogenwasserstoff zum *Tetrahydrobenzol*, einer petroleumähnlich riechenden Flüssigkeit vom Siedep. 82 bis 84°, die 2 At. Brom aufzunehmen vermag. Das *Hexahydrobenzol* endlich resultirt bei der Zinkstaubreduction des Jodcyklohexans. Vergleicht man das chemische Verhalten des Benzols und seiner Reductionsproducte, so ergiebt sich die wichtige Thatsache, dafs aus dem so stabilen Benzol mit dem Lösen der ersten Doppelbindung ein unbeständiges Diolefin resultirt. Demgegenüber erscheinen die beiden nächsten Hydrirungsvorgänge etwa gleichwerthig und erst nochmalige Wasserstoffanlagerung führt unter Ringsprengung zu einem neuen, stabilen System, dem Hexan. Die centrische sowohl wie die fast gleichbedeutende Kekulé'sche Oscillationsformel erscheinen zur Darstellung dieser Verhältnisse sehr geeignet. *Dd.*

J. W. Brühl. Neue Untersuchungen zur Frage nach der Constitution des Benzols[1]. — Nach einem Ueberblick über den Stand des Benzolproblems giebt der Verfasser eine eingehende kritische Besprechung verschiedener chemischer und zumal physikalisch-chemischer Gesichtspunkte, die für die Beurtheilung der Constitutionsfrage des Benzols von Bedeutung sind. Seine eigenen Experimentaluntersuchungen beziehen sich auf die volumetrischen und optischen Constanten (Dichte, Refractions- und Dispersionswerthe) folgender acht Kohlenwasserstoffe: *Benzol*, *Di-*, *Tetra-*, *Hexahydrobenzol*, *Hexan*, *Hexylen*, *Diallyl*, *Dipropargyl*. Die betreffenden Werthe bilden eine continuirliche Reihe mit annähernd gleich grofsen Differenzen zwischen den einzelnen Gliedern; an einzelnen Stellen indefs zeigt sich eine sprunghafte Aenderung dieser Werthe: bei dem Uebergang vom Hexahydrobenzol zum Hexan und vom Diallyl zum Dipropargyl. Die Entziehung oder Zuführung von Wasserstoff (Benzol $\longrightarrow$ Hexahydrobenzol) bedingt also stets eine *gleichmäfsige* Aenderung jener Constanten. Der

[1]) J. pr. Chem. [2] **49**, 201—294, 503; Ber. **27**, 1065—1083.

Verfasser zieht daraus den Schlufs, dafs eine Umwälzung in der Molekularstructur bei dem Uebergang vom Benzol in Dihydrobenzol nicht stattfindet; d. h. das Benzol enthält drei Doppelbindungen, wenn das Dihydrobenzol zwei, und das Tetrahydrobenzol eine enthält. Nach seiner Auffassung steht dieses Ergebnifs durchaus im Einklang mit den thermochemischen Daten des Benzols und seiner Hydroproducte, die von Stohmann ermittelt worden sind. Nach diesen Daten findet ein Sprung im Energiewerthe dieser Kohlenwasserstoffe statt bei der Aufnahme des ersten Wasserstoffpaares (Benzol ⟶ Dihydrobenzol), und Stohmann zog daraus den Schlufs, dafs das Benzol nicht drei *den Olefinbindungen gleichwerthige Doppelbindunyen* enthalten könne. Da indefs Doppelbindungen überhaupt — nach Brühl — je nach ihrer Lage, Zahl u. s. w. einen verschiedenen Energiewerth repräsentiren, würde auch eine Benzolformel mit drei „Doppelbindungen" den thermochemischen Daten gerecht werden; eine Auffassung, die im Wesentlichen der Stohmann'schen gleichkommt, indem letztere nur „gewöhnliche Doppelbindungen" für das Benzol ablehnt. Als das bemerkenswertheste experimentelle Ergebnifs dieser Studien dürfte festzuhalten sein, dafs das refractometrische Verhalten jener Kohlenwasserstoffe den fundamentalen Unterschied zwischen Benzol und seinen Reductionsproducten nicht wiedergiebt, der so prägnant durch das chemische und thermochemische Verhalten angezeigt wird. *Dd.*

Adam Claus. Ueber die Constitution des Benzols [1]. — Der Verfasser unterzieht die Brühl'sche Arbeit (vgl. das vorstehende Referat) einer kritischen Besprechung. Seiner Auffassung nach entspricht einmal die Brühl'sche Interpretation der Diagonalformel nicht der früher (1887) von ihm gegebenen Präcisirung, andererseits erscheinen ihm die Brühl'schen Argumente für die drei Doppelbindungen des Benzols nicht zutreffend, bezw. nicht ausreichend zu sein. *Dd.*

Stohmann. Ueber die Constitution des Benzols [2]. — Durch die Aufnahme zweier Wasserstoffatome durch die Phtalsäuren erhalten letztere einen Energiezuwachs von 69 Cal. Die weitere Zufuhr von je zwei Wasserstoffatomen bedingt die Bildung von je 45 Cal., während die endliche Wasserstoffzufuhr unter Sprengung des Ringes und der Bildung von Isomeren der Korksäure 54 Cal. beobachten läfst. Auffallend ist nur der grofse Energie-

---

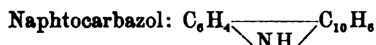
[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 505—524. — [2]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, II, 72; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 428.

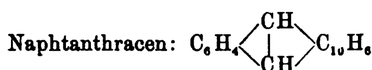
zuwachs bei der Addition der ersten zwei Wasserstoffatome; man kann daraus schliefsen, dafs die Bindung im Benzolmoleküle keine gleichmäfsig feste sei. *Sd.*

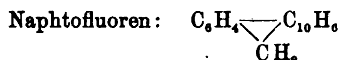
W. Vaubel. Der Benzolkern [1]). — Der Verfasser erörtert eine Reihe von Erscheinungen, die seiner Auffassung nach durch die von ihm aufgestellte räumlich construirte Benzolformel besser zum Ausdruck gebracht werden, als durch andere Benzolformeln bezw. Modelle. Dahin gehören gewisse Eigenthümlichkeiten der Meta- gegenüber der Ortho- und Parastellung, die Hydrirung der Phtalsäuren, die Anhydridbildung einiger Benzolderivate, die optische Activität des Limonens, die Esterbildung aromatischer Säuren u. s. w. Seine Darlegungen sind nur an der Hand von Modellen oder Zeichnungen zu verstehen. *Dd.*

B. Diamand. Eine Erklärung der Molekularstructur des Benzols [2]). — In der Abhandlung wird eine Erklärung der Molekularstructur des Benzols, Naphtalins, Anthracens u. s. w. gegeben, zu deren Verständnifs die ausgeführten Zeichnungen unbedingt nothwendig erscheinen. Es kann in Folge dessen hier nur auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Sd.*

C. Gräbe. Ueber Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate [3]). — Der Verfasser macht den Vorschlag, die Nomenclatur der Verbindungen, die sich vom Carbazol, Anthracen, Acridin, Xanthon u. s. f. durch Vertretung einer oder zweier Phenylgruppen durch Naphtalinreste ableiten, dadurch möglichst einfach und einheitlich zu gestalten, dafs dem Namen der Stammsubstanz durchweg der Zusatz Naphto- bezw. Dinaphto- vorangestellt wird; also




eine Bezeichnungsweise, die sich an eingebürgerte Namen gut anschliefst und durch Anführung der Substitutionsorte mit Ziffern nöthigenfalls noch genauer präcisirt werden kann. *Dd.*

E. Noelting. Chemie des Naphtalins [4]). — Die Mittheilung enthält lediglich einen empfehlenden Hinweis auf das bekannte

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 308—316; 50, 58—60, 362—366. — [2]) Chemikerzeit. 18, 155—157. — [3]) Ber. 27, 3066—3068. — [4]) Monit. scientif. 42, I, 179—180.

Werk von Reverdin-Fulda: „Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate“. *Dd.*

W. Vaubel. Ueber das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom [1]). — In Fortsetzung der früheren Untersuchung [2]) wurde das Verhalten derjenigen Körper, bei denen in der Amidogruppe die Wasserstoffatome theilweise oder ganz durch Stickstoff ersetzt sind, wie von Azobenzol, Hydrazobenzol, Phenylhydrazin, Diazobenzol sowie deren Isomeren, gegen nascirendes Brom unter den früher erwähnten Bedingungen geprüft. *Azobenzol* nimmt in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Säuren kein Brom auf. *Hydrazobenzol* erleidet in sauren Lösungen Umlagerung, was die Entstehung von Tetrabrombenzidin zur Folge hat. *Diazobenzolchlorid* und *Diazobenzolsulfosäure* nehmen kein Brom auf. *Phenylhydrazin* nimmt in p-Stellung 1 At. Brom auf unter Bildung von p-Bromphenylhydrazin, während gleichzeitig die Hälfte des Phenylhydrazins zu p-Bromdiazobenzol oxydirt wird. *Acetylphenylhydrazin* wird bei gewöhnlicher Temperatur fast nur oxydirt. *Benzamid* nimmt kein Brom auf. Der Einfluſs, den andere Gruppen im Vergleich zu dem der Amido- und Hydroxylgruppe bezüglich der Bromaufnahme ausüben, ist nicht sehr bedeutend, was früher bereits für die $SO_3H$-Gruppe und jetzt für die Nitrogruppe festgestellt wurde. Von den untersuchten Substanzen nimmt:

| | |
|---|---|
| m-Nitroanilin . . . . | 3 At. Brom |
| p-Nitroanilin . . . . | 2 At. Brom |
| o-Nitrophenol . . . . | 2 At. Brom |
| p-Nitrophenol . . . | 2 At. Brom |
| Amidoazobenzol . . | 2 At. Brom |

auf. Die Sulfosäuren des letzteren nehmen in der Kälte sehr langsam Brom auf, während in der Wärme sich an jedes Stickstoffatom der Azogruppe je 3 At. Brom anlagern. Bezüglich der in der Mittheilung enthaltenen theoretischen Schluſsfolgerungen muſs auf das Original und die früheren Mittheilungen verwiesen werden. *Kb.*

W. N. Ogloblin. Ueber das Bleichen auf Baumwolle fixirter Pigmente [3]). — Verfasser lieſs, unter gleichzeitiger Aufbewahrung von Proben derselben Zeuge im Dunkeln, gefärbte Zeuge am Licht bleichen, indem er die Proben auf Papier befestigt am Fenster anbrachte, um der Einwirkung der Luft zugleich Rechnung zu tragen. Seine Versuche ergaben, daſs durch Albumin auf der

[1]) J. pr. Chem. [2] **49**, 540—545. — [2]) Daselbst [2] **48**, 75, 315; JB. f. 1893, S. 1099. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 107; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 540.

Wollfaser fixirte *Mineralfarbstoffe*, wie *Ultramarin*, *Berlinerblau*, *Bleichromat*, am widerstandsfähigsten sind. Braunstein ändert dagegen seine Farbe und wird röthlich. Von den *künstlichen Farbstoffen* zeichnet sich die *Anthracengruppe*, zu welcher *Alizarinblau*, *-roth*, *-braun*, *-violett*, *-grau* gehören, durch grofse Widerstandsfähigkeit aus. Fast ebenso widerstandsfähig ist *Anilinschwarz*, welches sich innerhalb eines Jahres fast gar nicht verändert, oder nur schwach gelblich wird. Die *Rosanilinfarbstoffe* dagegen sind gegen die Wirkung der Sonnenstrahlen sehr empfindlich; so ändern *Fuchsin*, *Victoriablau*, *Methylviolett* ihre Farbe schon nach dreitägiger Bestrahlung und verlieren sie nach 200 Tagen vollständig. Die *Farbstoffe aus der Phtaleïnreihe* zeigen gegen das Licht kein charakteristisches Verhalten. *Erythrorosin* verliert seine Farbe nach einem Jahre vollständig, während *Cöruleïn* nur heller wird. *Azofarbstoffe* ändern sich erst nach einjährigem Exponiren, wenn sie direct auf dem Zeuge dargestellt werden, verhalten sich aber ganz anders, wenn sie als solche (meist als lösliche Sulfonatriumsalze) auf dem Zeuge fixirt werden; sie bleichen in diesem Falle viel schneller. *Ponceau* ändert sich schon nach 14 Tagen bedeutend; *Mikadobronze* aus p-Nitrotoluolsulfosäure hingegen verhält sich fast wie ein Mineralfarbstoff. Die *Farbstoffe der Diphenylamingruppe* nehmen in ihrem Verhalten gegen das Licht etwa die Mitte ein zwischen den Anthracenfarbstoffen einerseits und den Rosanilinfarbstoffen andererseits. Die Lichtempfindlichkeit der *Pflanzenfarbstoffe* hängt von der Art des Fixirens ab; war sie rationell, so kommen sie nach den Mineralfarbstoffen und den Anthracenfarben. *Wt.*

---

## Kohlenwasserstoffe.

C. Radziewanowski. Beiträge zur Kenntnifs der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids [1]). — Um bei den Synthesen mittelst Aluminiumchlorid bessere Ausbeuten zu erlangen, wurde einerseits ein gröfserer Ueberschufs des Lösungsmittels und andererseits die Destruction der gebildeten höher siedenden Producte mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung in Anwendung gebracht. So wurden bei der Herstellung von *Aethylbenzol* 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Aethylbromid und 2 kg Benzol angewendet. Bei der Verarbeitung des Productes wurden 52 Proc. Aethylbenzol direct gewonnen; durch Destruction der höher siedenden Antheile mit Aluminiumchlorid

---

[1]) Ber. 27, 3235—3238.

konnten weitere 19 Proc. Aethylbenzol erhalten werden. Bei der Herstellung von *Diphenylmethan* ist ein grofser Ueberschufs von Benzol sehr günstig wirkend (Ausbeute 83 Proc.); daneben entsteht ein Gemenge von *α*- und *β-Dibenzylbenzol*. Diese letzteren Kohlenwasserstoffe liefern bei der Destruction mittelst Aluminiumchlorid Diphenylmethan. Wird Benzylchlorid (2 Mol.) und Benzol (1 Mol.) in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid behandelt, so entsteht hauptsächlich der von Friedel und Crafts[1]) entdeckte *Kohlenwasserstoff* $(C_7H_6)_x$. Dieser liefert bei der Destruction mit Aluminiumchlorid in Benzollösung Diphenylmethan. Zur Gewinnung von Dibenzylbenzolen ist es am besten, ein Gemenge von 30 g Benzylchlorid, 150 g Diphenylmethan und 7 g Aluminiumchlorid anzuwenden (Ausbeute 37 Proc.). Bei der Destruction von Diphenylmethan mit Aluminiumchlorid ohne Zusatz von Benzol wird Anthracen, bei der gleichen Behandlung des asymmetrischen Diphenyläthans das *Mesodimethylanthracenhydrür* erhalten. *Sd.*

A. Renard. Ueber den Fichtentheer[2]). — Der *Fichtentheer*, eine dichte, tiefbraune Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,054, liefert bei der Destillation folgende Bestandtheile:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | 3,5 | Proc. |
| Unter 300° siedende Kohlenwasserstoffe | 12,0 | „ |
| Von 300 bis 360° siedende Kohlenwasserstoffe | 45,0 | „ |
| Phenole | 18,0 | „ |
| Ein retenreiches Pech | 21,5 | „ |

Die unter 300° siedenden Bestandtheile sind also nur in kleinen Mengen vorhanden. Aus den zwischen 160 und 180° übergehenden Antheilen läfst sich ein *Terpen*, $C_{10}H_{16}$, isoliren, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 171 bis 174°, dem spec. Gew. 0,866 bei 0°, dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -19,1°$, dem Brechungsindex 1,4785 und der Dampfdichte 4,6. Dieses Terpen absorbirt energisch Sauerstoff, es vereinigt sich mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung zu einem *Dibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2$, mit Brom direct zu einem *Tetrabromid*, $C_{10}H_{12}Br_4$, mit Chlorwasserstoff zu einem festen *Dichlorhydrat* (Schmelzp. 49,5°). Die gegen 170° siedenden Antheile des Fichtentheers enthalten *Cymol* und *Hexahydrocymol*, $C_{10}H_{20}$, welches gegen kaltes Brom und rauchende Salpetersäure beständig ist. *Se.*

Adolphe Rénard. Fichtenholztheer[3]). — Aufser dem Terebenthen findet sich unter den Destillationsproducten des Fichten-

[1]) Ber. 6, 221. — [2]) Compt. rend. 119, 165—166. — [3]) Daselbst, S. 652—654.

theeres ein neuer Kohlenwasserstoff, Siedep. 254 bis 257°, $D_0$ = 0,9419, Brechungsvermögen 1,507. Derselbe ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht. Analyse und Dampfdichtebestimmung gaben auf die Formel $C_{14}H_{22}$ stimmende Zahlen. An der Luft färbt sich der Kohlenwasserstoff braun, mit Brom in Chloroformlösung reagirt er sehr heftig unter Bildung eines Tetrabromids, in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein sehr unbeständiges Dibromid, $C_{14}H_{22}Br_2$. Mit rauchender Salpetersäure erhält man eine Nitroverbindung $C_{14}H_{21}(NO_2)$. Mit dem doppelten Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure übergossen, erwärmt sich das Gemisch und wird theilweise sulfirt. Die Sulfosäure bildet ein unlösliches Baryumsalz, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba$. Aufser der Sulfosäure entsteht ein Kohlenwasserstoff, der von 250 bis 266° siedet. Derselbe löst sich theilweise in rauchender Schwefelsäure und hinterläfst 15 bis 20 Proc. eines Kohlenwasserstoffs, der vollkommen unangreifbar ist. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{26}$ und siedet von 250 bis 253°. Läfst man auf den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ Alkohol und Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen einwirken, so erhält man eine schöne blaue Färbung. Verfasser hält diesen Kohlenwasserstoff für *Diheptinyl*, $C_7H_{11}$–$C_7H_{11}$. *Bru.*

Adolphe Rénard. Fichtenholztheer [1]). — Die letzten Destillationsproducte des Fichtentheeres mit einem Siedepunkt über 300° bestehen aus einem Gemisch von *Biterebentyl*, $C_{20}H_{30}$, Siedep. 332 bis 338°, und von *Biterebentylen*, $C_{20}H_{28}$, Siedep. 340 bis 345°, Kohlenwasserstoffen, die identisch sind mit denen, die man in Fichtenharz trifft. Man trennt diese beiden Kohlenwasserstoffe leicht durch Behandeln mit gewöhnlicher Schwefelsäure. Das Biterebentyl wird leicht sulfirt, das Biterebentylen dagegen bleibt unangegriffen. Endlich findet sich noch in den von 380 bis 400° übergehenden Destillationsproducten des Fichtentheeres das *Reten*, dessen Vorhandensein schon Eckstrand festgestellt hat. Dasselbe läfst sich mit Alkohol, aus dem es in reinem Zustande auskrystallisirt, ausziehen. 66 Proc. der Phenole des Fichtentheeres gehen nach der Reinigung von 200 bis 220°, dem Siedepunkt des Creosots, über. Der Antheil, der von 200 bis 210° siedet, enthält 40 Proc. Monophenole, 20,3 Proc. Guajacol, 37,5 Proc. Cresol und Homologe. Was den Guajacolgehalt anbetrifft, so steht das Fichtencreosot zwischen Buchen- und Eichencreosot. *Bru.*

L. Gattermann und F. Friedrichs. Ueber die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Benzol [2]). — Der von Ad. Rénard

[1]) Compt. rend. **119**, 1276—1277. — [2]) Ber. **27**, 1942—1943.

durch Einwirkung eines elektrischen Stromes auf eine angesäuerte alkoholische Lösung erhaltene und als *Isobenzoglycol* angesprochene krystallisirte Körper erwies sich nach genauer Untersuchung als Hydrochinon. *Sd.*

Maurice Delacre. Eine neue stufenweise Synthese des Benzols [1]). — Der Verfasser hat früher [2]) gezeigt, dafs bei der Synthese des 1-3-5-Triphenylbenzols aus Acetophenon Dypnopinacolin, $C_{32}H_{26}O$, und Dypnopinacolen, $C_{32}H_{26}$, als Zwischenstufen auftreten. Beide Verbindungen bilden drei bezw. vier isomere Modificationen, von denen die $\gamma$-Formen in der vorliegenden Abhandlung näher charakterisirt werden. *$\gamma$-Dypnopinacolin*, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 178°; *$\gamma$-Dypnopinacolen*, weifse Nadeln vom Schmelzp. 81 bis 82°. Beide $\gamma$-Verbindungen lassen sich, wie es früher für die isomeren Formen beschrieben ist, in *1-3-5-Triphenylbenzol* überführen. *Dd.*

P. Jannasch und M. Weiler. Ueber die Derivate des Isodurols [3]). — Die Darstellung des *Isodurols* geschah in der von dem einen der Verfasser [4]) schon früher angegebenen Weise. Zur Verwendung kam ganz reines, bei 162 bis 163° constant siedendes Mesitylen, aus welchem etwa 50 bis 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem, bei 229 bis 230° (corr.) siedendem und bei + 1,5° schmelzendem Monobrommesitylen gewonnen wurden. Die Ausbeute an reinem, bei 196 bis 197° (corr.) siedendem Isodurol betrug 20 bis 25 Proc. der theoretischen. Durch Behandeln mit Bromwasser im Ueberschufs wurde das Isodurol in das *Dibromisodurol* übergeführt, welches genau den schon von Jannasch [5]) früher zu 199° angegebenen Schmelzpunkt besafs, und neben welchem keine anderen Bromirungsproducte mehr entstanden waren. Durch Eintragen des Isodurols in ein Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und concentrirter Schwefelsäure erhält man zwei Verbindungen, welche bei 181° und 112° schmelzen. Die Trennung derselben gelingt unter Anwendung von Aceton, aus welchem die bei 181° schmelzende, das *Dinitroisodurol* darstellende Verbindung in etwas gefärbten, oft über 1 cm langen Prismen krystallisirt. Die bei 112° schmelzende Verbindung krystallisirt daraus in farblosen, grofsen Prismen und erwies sich als ein *Dinitroxylol*. Bei der Oxydation des Isodurols durch Erhitzen desselben (1 g) mit Salpetersäure (2,5 ccm) vom

---

[1]) Bull. acad. roy. Belg. [3] 27, 36—48. — [2]) Daselbst [3] 20, 466; [3] 22, 470; JB. f. 1890, S. 1323. — [3]) Ber. 27, 3441—3448. — [4]) Ann. Chem. 198, 380. — [5]) Jannasch, Gesammelte chemische Forschungen I, 29, Göttingen 1888.

spec. Gew. 1,4 und Wasser (50 ccm) im geschlossenen Rohre zuerst 15 bis 20 Stunden auf 115° und dann noch 8 Stunden auf 130° wurde ein Gemisch der drei Isodurylsäuren erhalten, von welchen die bei 215° schmelzende *α-Isodurylsäure* sich aus der Reactionsflüssigkeit abgeschieden hatte, während die *β*- und *γ*-Säure in derselben gelöst geblieben waren und durch Esterificirung nach dem Verfahren von V. Meyer[1]) getrennt wurden, indem sich die bei 127° schmelzende *γ-Isodurylsäure* esterificiren liefs, während die bei 152° schmelzende *β-Isodurylsäure* sich als nicht esterificirbar erwies. Das *Calciumsalz* der bei 215° schmelzenden α-Isodurylsäure, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 2H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser etwas leichter löslich und krystallisirt in schönen, glänzenden, meist aus längeren, doppeltbrechenden Spiefsen bestehenden Nadelgruppen. Das *Calciumsalz* der bei 152° schmelzenden β-Isodurylsäure, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 2H_2O$, bildet glänzende, doppeltbrechende, häufig concentrisch gelagerte und ein zackiges Aussehen besitzende, in kaltem und heifsem Wasser ziemlich gleich lösliche Nadeln. Das *Calciumsalz* der bei 127° schmelzenden γ-Isodurylsäure, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 2H_2O$, erscheint in gröfseren, aus vielen parallel gruppirten, doppeltbrechenden Nadeln zusammengesetzten Krystallindividuen. Das *Baryumsalz* dieser Säure bestand aus langen, schräg abgeflachten Prismen oder auch aus tafelförmigen, ebenfalls doppeltbrechenden Krystallen. Nach Messungen von v. Kraatz-Koschlau krystallisirt die α-Isodurylsäure in monoklinen Prismen mit dem Orthopinakoid und zwei orthodomatischen Flächen, die β-Isodurylsäure in monoklinen Tafeln mit sechsseitiger Begrenzung nach der Basis und endlich die γ-Isodurylsäure voraussichtlich monoklin oder vielleicht triklin. *Wt.*

Albert Bauer. Ueber die Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Butyltoluols auftreten[2]). — Bei der Darstellung des *Butyltoluols* aus Toluol und tertiärem Isobutylbromid vermittelst der Aluminiumchloridsynthese konnte das Auftreten der folgenden Nebenproducte constatirt werden, deren Entstehung sich durch den bekannten complicirten Verlauf dieser Reaction erklärt: *Butylbenzol* (Siedep. 167°), *Butylxylol* (Schmelzpunkt des Sulfamids 141 bis 142°), *Dibutylbenzol* (Dinitroproduct, Schmelzp. 167 bis 168°, besitzt schwachen Moschusgeruch), *Dibutyltoluol* (Trinitroproduct, Schmelzp. 152 bis 153°, besitzt schwachen Moschusgeruch). Aufserdem enthalten die höher siedenden Antheile des

---

[1]) Ber. 27, 510; siehe diesen JB., unter aromat. Säuren. — [2]) Ber. 27, 1606—1609.

synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches sehr wahrscheinlich das *Tributylbenzol* neben *Tributyltoluol*, über deren Isolirung nähere Mittheilungen in Aussicht gestellt werden. *Dd.*

Albert Baur. Ueber das Aethylbutylbenzol [1]). — Zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs empfiehlt es sich, das Aluminiumchlorid durch das weniger energisch wirkende sublimirte Eisenchlorid zu ersetzen und die Umsetzung zwischen dem Pseudobutylchlorid und Aethylbenzol bei einer Temperatur von —8 bis —10° allmählich vor sich gehen zu lassen. Siedep. 205 bis 206°. Der Kohlenwasserstoff, der durch ein *Sulfamid* vom Schmelzp. 98° charakterisirt ist, läſst sich viel schwieriger nitriren als das Butyltoluol und nimmt selbst bei sehr energischer Nitrirung nicht mehr als zwei Nitrogruppen auf. Schmelzp. des *Dinitrokörpers* 140°. *Dd.*

H. Wichelhaus. Krystallform des β-Methylnaphtalins [2]). — Der Kohlenwasserstoff krystallisirt monosymmetrisch; die krystallographischen Constanten konnten nur unvollständig bestimmt werden. *Dd.*

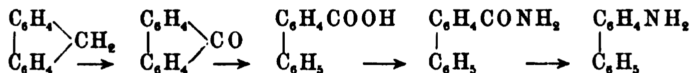
A. Baur. Ueber das Butylnaphtalin [3]). — Das aus Naphtalin und Isobutylbromid vermittelst Aluminiumchlorid erhaltene *Isobutylnaphtalin* [4]) (Siedep. 280°; Pikrat Schmelzp. 96°) wird durch Salpeterschwefelsäure in ein braunrothes, geruchloses *Trinitroproduct* (Schmelzp. 79 bis 80°, vorher erweichend) verwandelt. *Dd.*

F. D. Chattaway und W. L. Lewis. Ueber β-Phenylnaphtalin [5]). — Zur Darstellung dieser Verbindung erwies sich nach den Versuchen der Verfasser nur die Fittig-Wurtz'sche Kohlenwasserstoffsynthese als geeignet. β-Chlornaphtalin — nach der Sandmeyer'schen Reaction in näher beschriebener Weise leicht aus β-Naphtylamin zu erhalten — wurde mit überschüssigem Chlorbenzol und Natrium in siedender Xylollösung 12 Stunden lang erhitzt. Das nach dem Abtreiben des Xylols erhaltene Rohproduct lieferte bei der fractionirten Destillation neben Diphenyl, Naphtalin, Dinaphtyl u. a. ca. 12 Proc. der theoretischen Ausbeute an *β-Phenylnaphtalin*. Fettglänzende Blättchen vom Schmelzp. 101,5°, Siedep. 345 bis 346°. Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt den Kohlenwasserstoff zu demselben Chinon (Schmelzp. 109°), das man auch aus dem nahe verwandten Chrysen erhält. *Dd.*

C. Gräbe und A. Sc. Rateanu. Ueber Umwandlung von Fluoren in o-Aminobiphenyl [6]). — Das Fluoren läſst sich in einer

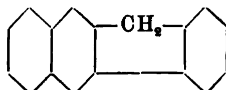
[1]) Ber. 27, 1611—1614. — [2]) Daselbst, S. 1247. — [3]) Daselbst, S. 1623. — [4]) Vgl. auch Wegscheider, Monatsh. Chem. 5, 237; JB. f. 1884, S. 560. — [5]) Chem. Soc. J. 65, 869—877. — [6]) Ann. Chem. 279, 257—267.

Ausbeute von 50 bis 60 Proc. vom Gewicht des angewandten Materials durch folgende Reihe von Reactionen in o-Amidodiphenyl überführen:



Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs geschieht zweckmäfsig mit Natriumbichromat und Eisessig, die Aufspaltung des Ketons durch Verschmelzen mit 3 Thln. Aetzkali bei 180 bis 200°. Zur Darstellung des *Amids* (Schmelzp. 177°) der *Diphenyl-o-carbonsäure* wird das Natriumsalz der Säure mit Rhodanammonium verschmolzen oder das rohe Chlorid der Säure, das bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid resultirt, direct, ohne Entfernung des Oxychlorids, in Benzollösung mit Ammoniakgas umgesetzt. Hypobromitlösung verwandelt es in die Diphenylbase (Siedep. 299°). Acetylverbindung, Schmelzp. 117,5°. Die entsprechende, mittelst Zinnchlorür aus der Diazoverbindung erhaltene Hydrazinbase bildet Prismen vom Schmelzp. 38°. *Dd.*

C. Gräbe. Ueber Chrysen und Chrysofluoren [1]. — Die pyrogene Synthese des *Chrysofluorens*, die der Verfasser mit dem β-Benzylnaphtalin ausführen konnte, erweist diesen Kohlenwasserstoff mit grofser Wahrscheinlichkeit als einen β-Naphtalinabkömmling:



Ein isomeres *Isochrysofluoren* (Schmelzp. 76°; Pikrinsäureverbindung, Schmelzp. 122,5°) wurde aus α-Benzylnaphtalin erhalten und ist nach dieser Bildungsweise als 1-2- oder 1-8-Naphtalinabkömmling aufzufassen. *Dd.*

F. St. Kipping. Die Bildung des Kohlenwasserstoffs „Truxen" aus Phenylpropionsäure und aus Hydrindon [2]. — Beim Erhitzen von Phenylpropionsäure oder von Hydrindon mit Phosphorsäureanhydrid entsteht der Kohlenwasserstoff *Truxen*, dem nach den in Anilin und Phenol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $C_{27}H_{18}$ zukommt. Truxen ist schon früher [3] als Tribenzylenbenzol erkannt worden. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydirt das Truxen zu *Tribenzoylenbenzol*, $C_{27}H_{12}O_3$. Auch von Salpetersäure 1,38 und von Nitrobenzol wird Truxen oxydirt, doch waren keine bestimmten Oxydationsproducte fafsbar. Salpeter-

[1] Ber. 27, 952—955. — [2] Chem. Soc. J. 65, 269—290. — [3] Ber. 22, 782, 2019; JB. f. 1889, S. 1659, 1847.

säure 1,5 führt das Truxen in einen *Körper* $C_{18}H_7(NO_2)_3O_4$ und in Nitrophtalsäure ($CO_2H:CO_2H:NO_2 = 1:2:4$) über. Bei der Einwirkung von Brom entsteht ein aus Xylol in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes *Dibromtruxen*, welches beim Erhitzen bis 300° noch unverändert bleibt. *Sd.*

C. Liebermann. Ueber Truxen [1]. — Die Mittheilung enthält eine Prioritätsreclamation gegenüber St. Kipping, die sich auf das vom Verfasser und Bergami zuerst aus Truxon erhaltene *Truxen* $(C_9H_6)_n$ bezieht. *Dd.*

M. Lucas in Jena. Verfahren zur Herstellung von Insectenleim. D. R.-P. Nr. 73659 [2]. — Kochender Holztheer wird mit Syrup und Leinöl versetzt und das Gemenge bis zum Aufsieden erhitzt. *Sd.*

---

## Halogenderivate.

Et. Barral. Ueber eine neue Chlorverbindung des Kohlenstoffs, das Dichlorid des Hexachlorbenzols [3]. — Wenn Phosphorpentachlorid auf Hexachlorophenol, $C_6Cl_6O$, einwirkt, wird das Sauerstoffatom durch Chloratome ersetzt, und es entsteht das *Dichlorid des Hexachlorbenzols*, $C_6Cl_6.Cl_2$. Diese Verbindung bildet lange, farblose Prismen, welche bei 159 bis 160° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie ist löslich in wasserfreiem Aether, Benzol und Alkohol. *L. H.*

A. Klages und E. Knövenagel. Synthesen von m-Chlortoluol und s-Chlorxylol mittelst Acetessigester [4]. — Wirkt Phosphorpentachlorid auf 3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen ein, so erhält man *Dihydro-m-chlortoluol*, $C_7H_9Cl$, eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 160 bis 170° siedet. Durch 95 proc. Schwefelsäure wird sie in obige Verbindung zurückverwandelt. Das Chlorid bildet mit Brom ein *Dibromid*. Bei höherer Temperatur bildet sich daraus unter Bromwasserstoffabspaltung *m-Chlortoluol*. Zur Vollendung der Bromwasserstoffabspaltung wurde mit siedendem Chinolin behandelt. m-Chlortoluol geht mit $SO_3$-haltiger Schwefelsäure in die *Sulfosäure* über, deren *Buryumsalz* 1 Mol. Krystallwasser enthält: $[C_7H_6Cl.SO_3]_2Ba + H_2O$. — Bei Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf 3.5-Dimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen entsteht *Dihydro-s-chlorxylol*, $C_8H_{11}Cl$, eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 176 bis 178°, welche durch Erhitzen mit **95 proc.**

---

[1] Ber. 27, 1416—1418. — [2] Patentbl. 15, 310. — [3] Compt. rend. **118**, 1049. — [4] Ber. 27, 3019—3025.

Schwefelsäure in obige Verbindung zurückverwandelt wird. Das Dihydrochlorxylol bildet ein *Dibromid*, welches durch Bromwasserstoffabspaltung in *s-Chlorxylol* übergeht. Letzteres bildet eine *Sulfosäure*, deren *Natriumsalz*, $C_6H_2(CH_3)_2Cl.SO_3Na$, in schönen Blättchen krystallisirt. Das *Baryumsalz* bildet weifse Blättchen, das *Chlorid* schmilzt bei 48 bis 49°, das *Amid* bei 189 bis 190°. *L. H.*

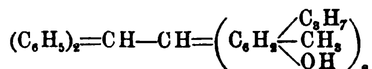
F. D. Chattaway und W. H. Lewis. Darstellung von β-Chlornaphtalin [1]). — β-Chlornaphtalin wird am besten aus β-Naphtylamin durch Diazotiren dargestellt. Das erhaltene Diazochlorid wird in die Chlorverbindung mit Hülfe von Kupferchlorid übergeführt. Während der ganzen Operation soll so wenig als möglich Wasser zur Anwendung gelangen. Zum Suspendiren des β-Naphtylamins und zur Lösung des Kupferchlorids wird concentrirte Salzsäure, etwa in 12 facher Menge, verwendet. Die berechnete Menge einer 10 proc. Natriumnitritlösung wird unter Kühlung zugegeben. Nachdem man einige Stunden im Eise hat stehen lassen, giebt man das Diazoproduct zu einer auf 70° erwärmten Kupferchloridlösung. Nach 12 Stunden wird mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proc. *L. H.*

W. P. Buttenberg. Condensation des Dichloracetals mit Benzol und Toluol [2]). — Zur Gewinnung von *Diphenyldichloräthan*, $(C_6H_5)_2=CH-CHCl_2$, läfst man zu einer Mischung von *Dichloracetal* (500 g) und Benzol (420 g) unter Abkühlen concentrirte Schwefelsäure (1500 ccm) tropfen. Die schmutzigbraune dickflüssige Masse wird in die fünf- bis sechsfache Menge Eiswasser gegossen, das sich abscheidende körnige Reactionsproduct durch Waschen mit Wasser und Durchkneten mit 50 proc. Alkohol gereinigt und das so erhaltene graue Pulver mehrmals aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das nunmehr reine *Diphenyldichloräthan* [3]) bildet farblose, zugespitzte Prismen vom Schmelzp. 80°, welche sich in Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Aceton und Eisessig leicht lösen, zwischen 295 und 305° destilliren und hierbei unter Salzsäureabspaltung in Diphenylmonochloräthylen übergehen. Beim Eintragen von Diphenyldichloräthan (10 g) in gekühlte rauchende Salpetersäure (120 g) entsteht *Dinitrodiphenyldichloräthan*, $(NO_2.C_6H_4)_2=CH-CH.Cl_2$, welches sich aus siedendem Eisessig in schwach gelb gefärbten, bei 177 bis 178° schmelzenden Krystallen abscheidet. — *Diphenylmonochloräthylen*, $(C_6H_5)_2=C=CHCl$, bildet sich

---

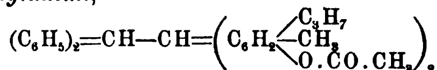
1) Chem. Soc. J. **65**, 875—877. — 2) Ann. Chem. **279**, 324—337; vgl. auch H. Wiechell, diesen JB., S. 1342 f. — 3) Vgl. JB. f. 1873, S. 376 (Goldschmiedt).

beim Kochen des rohen Diphenyldichloräthans mit alkoholischem Kali. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 42°, ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Benzol leicht löslich und läfst sich auch durch Destillation seines Rohproductes leicht reinigen, Siedep. 298°. Kalte, rauchende Salpetersäure wirkt auf Diphenylmonochloräthylen derart ein, dafs der Rest =CHCl abgespalten wird und *Dinitrobenzophenon*, $(NO_2C_6H_4)_2CO$, entsteht. Wird Diphenylmonochloräthylen (25 g) mit Natriumäthylatlösung (60 ccm) etwa acht Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, so bilden sich *Diphenylvinyläther*, $(C_6H_5)_2=C=CH(OC_2H_5)$, und *Tolan*, $C_{14}H_{10}$, etwa 9 Proc. vom angewandten Diphenylmonochloräthylen. — Beim Behandeln des Diphenylvinyläthers mit Säuren, am besten mit dem vierfachen Volumen mit Salzsäure gesättigten Eisessigs, entsteht nicht der Diphenylvinylalkohol, sondern durch Umlagerung der *Diphenylacetaldehyd*: $(C_6H_5)_2=C=CH(OC_2H_5) + H_2O = (C_6H_5)_2=C=CH(OH) + C_2H_5OH$, $(C_6H_5)_2=C=CH(OH) = (C_6H_5)_2=CH-CHO$, ein gelb gefärbtes Oel, das unter 28 mm Druck bei 168 bis 172° siedet. — Aus *Phenol* und *Diphenylacetaldehyd* [1]) bildet sich *Dioxytetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2=CH-CH=(C_6H_4.OH)_2$, ein Harz, welches sich aus viel Benzol umkrystallisiren läfst. Die Krystalle bilden, bei 100° getrocknet, ein röthliches Pulver vom Schmelzp. 230 bis 232°; sie gehen, mehrere Stunden mit überschüssigem Acetylchlorid erwärmt, in *Diacetyldioxytetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2=CH-CH=(C_6H_4.O.CO\,CH_3)_2$, kleine Nadeln vom Schmelzp. 155°, über. — *Thymol* und *Diphenylacetaldehyd* vereinigen sich zu *Dithymoldiphenyläthan*,



$$(C_6H_5)_2=CH-CH=\left(C_6H_2\begin{matrix}\diagup C_3H_7\\ -CH_3\\ \diagdown OH\end{matrix}\right)_2$$

welches aus heifsem Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 224° gewonnen werden kann. Das aus ihm hergestellte *Diacetyldithymoldiphenyläthan*,

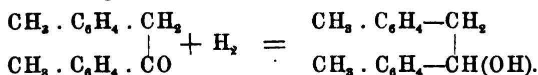


$$(C_6H_5)_2=CH-CH=\left(C_6H_2\begin{matrix}\diagup C_3H_7\\ -CH_3\\ \diagdown O.CO.CH_3\end{matrix}\right)_2$$

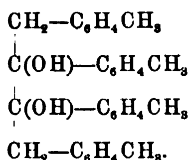
krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 152°. — Aus *β-Naphtol* und *Diphenylacetaldehyd* entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{18}O$, welche sich aus Alkohol in schönen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 141 bis 142° abscheidet, in Chloroform,

[1]) Der *Diphenylacetaldehyd* wird zweckmäfsig nicht als solcher zugesetzt, sondern eine Mischung von Diphenylvinyläther und Salzsäure-Eisessig angewandt, aus welcher sich dann der Aldehyd bildet.

Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Aether, Alkohol und Eisessig schwerer löslich ist. Bei der Condensation war nur 1 Mol. β-Naphtol in Reaction getreten. Die Verbindung $C_{24}H_{18}O$ ist in Natronlauge unlöslich und liefert kein Acetylderivat, sie ist wahrscheinlich als *β-Naphtodiphenyldihydrofurfuran* aufzufassen. — In derselben Weise, wie das Diphenyldichloräthan wurde auch das *Ditolyldichloräthan*, $(CH_3 . C_6H_4)_2{=}CH{-}CHCl_2$, Blättchen vom Schmelzp. 80°, hergestellt. Das aus diesem Aethan durch Kochen mit alkoholischem Kali gewonnene *Ditolylmonochloräthylen*, $(CH_3 . C_6H_4)_2{=}C{=}CHCl$, krystallisirt aus Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 67°. — Natriumäthylat wirkt auf Ditolylmonochloräthylen unter Bildung von *Dimethyltolan*, $CH_3 . C_6H_4{-}C{\equiv}C{-}C_6H_4 . CH_3$, ein, welches aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 136° krystallisirt[1]) und bei zehnstündigem Erwärmen seiner Mischung mit Eisessig mit concentrirter Schwefelsäure auf 60 bis 70° in *Desoxytoluoin*, $CH_3 . C_6H_4{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_4 . CH_3$, übergeht. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 102° schmelzenden Nadeln und ist mit dem von Stierlin[2]) aus p-Methylbenzaldehyd dargestellten Desoxytoluoin identisch. Die Reduction des Desoxytoluoins mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung führt zur Bildung von *Ditolyloxyäthan* nach der Gleichung:



Das *Ditolyloxyäthan* bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Krystalle vom Schmelzp. 148°, es geht beim Erwärmen seiner Lösung in Eisessig mit etwas concentrirter Schwefelsäure in *p-Dimethylstilben*, $CH_3 . C_6H_4 . CH{=}CH . C_6H_4 . CH_3$ (Schmelzp. 176 bis 177°), über. Aufserdem entstehen bei der Reduction des Desoxytoluoins in Alkohol schwer lösliche Flocken, welche sich aus Alkohol in weifsen Krystallen gewinnen lassen. Diese Krystalle schmelzen bei 226°, ihre empirische Formel ist $C_{32}H_{34}O_2$, ihre Structurformel ist wahrscheinlich die des *Pinakons*:



*Sc.*

[1]) JB. f. 1873, S. 382 (Goldschmiedt und Hepp). — [2]) JB. f. 1889, S. 1590.

W. H. Perkin jun. Ueber Hexamethylendibromid [1]). — Läfst man Trimethylenchlorobromid auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken, so bildet sich *Chlorpropyläthyläther*, $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5$, ein farbloses, bei 132 bis 133° siedendes Oel, bei Einwirkung von Natrium oder Kalium auf die ätherische oder Benzollösung dieses Aethers entsteht ein hochsiedendes Oel, wahrscheinlich *Hexamethylenglycoldiäthyläther*, $C_2H_5O(CH_2)_6.OC_2H_5$. Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt unter Bildung eines schweren Oeles ein. Die Analysenzahlen stimmen annähernd mit der Formel des *Hexamethylendibromids*, $(CH_2)_6Br_2$. Durch Einwirkung von Natrium auf das Dibromid wurde eine farblose, bei 77 bis 80° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Analysenzahlen annähernd mit der Formel des *Hexamethylens*, $C_6H_{12}$, übereinstimmen. *L. H.*

J. Allain-Le Canu. Einwirkung von Brom auf p-Xylol [2]). — Verfasser erhielt: *Tolylentribromid*, $C_8H_7Br_3$, orthorhombische Blättchen, welche bei 116° schmelzen; den *Aldehydalkohol*, $C_8H_8O_2$, eine ölige, schwach aromatische Flüssigkeit, leicht löslich in Aether. Sie destillirt nicht unter 200°, durch den Sauerstoff der Luft wird sie in ein krystallisirtes Oxydationsproduct übergeführt. Mit Phenylhydrazin bildet dieser Aldehyd das *Hydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2O$, eine feste, hellgelbe, sehr veränderliche Substanz, die sogar in siedendem Wasser wenig löslich ist. *L. H.*

A. E. Tschitschibabin. — Ueber die Hydrogenisation des Normalpropylbenzols und des Pentabrompropylbenzols [3]). — Die Hydrogenisation des Normalpropylbenzols wird durch 24 stündiges Erwärmen desselben mit Jodwasserstoff im Rohr auf 270 bis 280° bewirkt. Die bei 140 bis 142° siedende Fraction des resultirenden Productes erwies sich als der Kohlenwasserstoff $C_9H_{18}$. — *Pentabrompropylbenzol.* Zu Brom giebt man bei Gegenwart von Aluminiumbromid tropfenweise Normalpropylbenzol. Das resultirende Product, $C_9Br_5H_7$, krystallisirt in kleinen Nadeln, bezw. monoklinen Prismen, schmilzt bei 96 bis 97°. Behandelt man den Kohlenwasserstoff $C_9H_{18}$ mit Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid, so erhält man harte Nadeln, $C_9H_9Br_3$, welche unter partieller Verflüchtigung bei 239° schmelzen. Vorliegender Körper ist dem *Tribrompseudocumol* sehr ähnlich und würde die Gegenwart von *Hexahydropseudocumol* im vorliegenden Kohlenwasserstoff auf die Einwirkung frei gewordenen Jods auf Propylbenzol zurückzuführen sein. Das bei der Bromirung als Hauptproduct

[1]) Ber. 27, 216—217. — [2]) Compt. rend. 118, 534—535. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 26, 41—45; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1028.

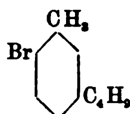
entstehende Harz besteht wahrscheinlich aus einem weniger als fünffach substituirten Brompropylbenzol. *L. H.*

P. Jannasch und M. Weiler. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monobrommesitylen [1]). — Bei der Darstellung von Isodurol aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium wurde ein Oel von bedeutend höherem Siedepunkt als Isodurol gewonnen. Bei 13 mm Druck wurden verschiedene Fractionen von 100 bis 275° gewonnen. Die ersten bestanden aus Isodurol, die mittleren waren dickflüssig, schwach gelblich mit blauer Fluorescenz, die letzten zähflüssig mit grüner Fluorescenz. Die öligen, niedriger siedenden Producte wurden bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Der Vorlauf bis 307° fluorescirte nicht, das bis 342° Uebergehende war lebhaft blau. Aus den Siedepunkten 307 bis 318° und 318 bis 321° schieden sich Krystalle ab, welche bei 78,5° schmolzen und bei 316,5° siedeten. Diese Verbindung, *Dimesityl*, $C_{18}H_{22}$, wurde in gröfseren Mengen gewonnen durch Behandlung von Monobrommesitylen mit Natrium. Neben der festen Verbindung wurde in viel gröfserer Menge ein flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten, ein fluorescirendes Oel, $C_{18}H_{22}$, vom Siedep. 312 bis 320°. — Vom krystallisirenden Kohlenwasserstoff wurden Derivate dargestellt: *Tetranitrodimesityle*, welche bei 205 bis 206° schmolzen (feine Nadeln) bezw. bei 158 bis 160° (grofse Prismen). Die eine Nitroverbindung wandelt sich nicht in die andere um. *Tetrabromdimesityl*, sägeförmige, compacte Prismen, Schmelzp. 170 bis 171°, erhalten durch überschüssiges Brom in Eisessig. *Hexabromdimesityl*, seidenglänzende Nadeln und derbe monokline Prismen, Schmelzp. 280°, erhalten durch Bromüberschufs und Wasser. Vom flüssigen Kohlenwasserstoff wurden dargestellt: *Tetranitrodimesityl*, fettglänzende Blätter aus wässerigem Aceton, Schmelzp. 233°. Ein in der Mutterlauge enthaltenes Oel wurde nicht weiter untersucht. Brom wirkt unter Bildung eines complicirten Gemisches von Bromderivaten ein, welche noch nicht vollständig getrennt worden sind. *L. H.*

Albert Baur. Beiträge zur Kenntnifs des bromirten Butyltoluols [2]). — Zur Bromirung des *Butyltoluols* eignet sich die Behandlung des freien Kohlenwasserstoffs mit Brom in Gegenwart von Jod oder der Sulfosäure mit Brom-Bromwasserstoff bei 50 bis 60°. Die nach beiden Methoden entstehenden Producte sind anscheinend identisch und stellen das *1, 3, 6-Isobutylbromtoluol* dar:

---

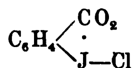
[1]) Ber. 27, 2521—2526. — [2]) Daselbst, S. 1619—1623 und 1624.




(Siedep. 240—242°).

Vorsichtige Nitrirung in Eisessiglösung führt zu dem *Mononitroproduct*, einem aromatisch riechenden, flüchtigen Oel, während bei energischerer Einwirkung sich das gelbe, geruchlose *Dinitrobrombutyltoluol* (Schmelzp. 107 bis 108°) erhalten läfst. Den Schmelzp. des entsprechenden bromfreien Productes giebt der Verfasser in Berichtigung früherer [1]) Angaben zu 92° an. *Dd.*

C. Willgerodt. Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- und Jodoverbindungen [2]). — Verfasser giebt zunächst eine Erwiderung auf den von V. Meyer veröffentlichten Artikel: „Herrn C. Willgerodt zur Antwort" [3]). — Die von V. Meyer als „*o-Jodosobenzoësäure*" bezeichnete Verbindung enthält keine Jodosogruppe, sie ist das *o-Hydroxyjodbenzoat*. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde o-Jodbenzoësäure chlorirt. Das *Jodidchlorid* wird so als gelbe Prismen erhalten, welche bei 115 bis 120° schmelzen. Die Verbindung zersetzt sich rasch an der Luft, langsamer in Kohlensäure unter Chlorabgabe. Die Analyse ergab wechselnden Gehalt an Chlor, 23,3 bis 27,39 Proc. Es ist deswegen wahrscheinlich, dafs eine Verbindung der Formel




vorliegt. Ein anderes Jodidchlorid scheint man zu erhalten, wenn man in eine Eisessiglösung der o-Jodbenzoësäure Chlor einleitet. Es resultiren gelbe, kurze Prismen, welche bei 95° unter geringer Zersetzung schmelzen, wahrscheinlich *o-Jodidchloridbenzoësäure*, $H_4C_6(JCl_2)COOH$. — *o-Hydroxyjodbenzoat*, $C_6H_4(CO_2)(JOH)$, wurde dadurch erhalten, dafs man die Jodidchloride mit Wasser behandelte. Die Verbindung krystallisirt in weifsen Lamellen, welche bei 250 bis 252° explodiren. Weder durch Kochen mit Wasser noch mit Natronlauge läfst sich o-Hydroxyjodbenzoat in Jod- und Jodobenzoësäure umsetzen. Die Verbindung ist nicht nur schwache Säure, sondern auch schwache Basis. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Eisessiglösung des Benzoats, so entstehen flächenreiche Prismen, *salzsaure o-Jodosobenzoësäure* (?), welche bei 85 bis 87° schmelzen. *Salpetersaure Jodosobenzoësäure*,

[1]) Ber. 24, 2836; JB. f. 1891, S. 819 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 49, 466—482. — [3]) Ber. 26, 2118; JB. f. 1893, S. 1072.

$C_6H_4(COOH)[J(O_3N)_2]$, oder salpetersaures *o-Jodbenzoat*, $C_6H_4(CO_2)(J.O_3N)$, wurde erhalten durch Versetzen von o-Hydroxyjodbenzoat in Eisessig mit rauchender Salpetersäure; man erhält so durchsichtige Tafeln, welche sich bei 177 bis 178°, bezw. bei 180° zersetzen. Die Stickstoffanalyse ergab, dafs salpetersaures o-Jodbenzoat vorlag. Die analysirten Krystalle sahen, nachdem sie acht Stunden über Aetzkali gestanden hatten, klar und unzersetzt aus. Möglich wäre es immerhin, dafs sich anfänglich die salpetersaure o-Jodosobenzoësäure gebildet hat, die dann später durch Abspaltung von 1 Mol. Salpetersäure in das o-Jodbenzoat übergegangen ist. *L. H.*

C. Willgerodt. Ueber die Wandelbarkeit von Jodosoverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur [1]. — *Jodosobenzol* war nach einiger Zeit vollständig in Jodo- und Jodbenzol übergegangen. *m-Nitrojodosobenzol*, das Sommer und Winter über aufbewahrt worden war, erlitt eine analoge Zersetzung. — *o-Chlorjodosobenzol* zeigte nach einjähriger Aufbewahrung vollständige Umsetzung. — *p-Chlorjodacetat* hat sich während eines Jahres nur in die entsprechende Jodosoverbindung umgelagert. — *p-Bromjodosobenzol* lagert sich in der gleichen Zeit ebenfalls um. *L. H.*

C. Willgerodt. Ueber Jodoso- und Jodoverbindungen des p-Dijodbenzols [2]. — Durch Einleiten von Chlor in p-Dijodbenzol erhält man *p-Jodphenyljodidchlorid*, $C_6H_4J(JCl_2)$, gelbe, wohlausgebildete Prismen, welche sich bei 150° zersetzen. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge erhält man *p-Jodjodosobenzol*, $C_6H_4J(JO)$, ein amorphes, hellgelbes Pulver, welches sich bei 120° explosionsartig zersetzt. Mit kaltem Eisessig geschüttelt und verrieben giebt es *p-Jodphenyljodacetat*, $C_6H_4JJ(O_2C_2H_3)_2$, weifse, durchsichtige Plättchen, welche bei 215° schmelzen. p-Jodjodosobenzol giebt mit Wasser gekocht, oder im Dampfschrank bei 90 bis 100° erhitzt *p-Jodjodobenzol*, $C_6H_4J(JO_2)$, weifse Nadeln, welche bei 232° explodiren. Chlorirt man *p-Jodphenyljodidchlorid* längere Zeit, indem man es mit Chloroform übergiefst, so erhält man hellgelbe Nadeln, die sich bei 157 bis 159° zersetzen und gröfstentheils aus p-Phenylendijodtetrachlorid, $C_6H_4(JCl_2)_2$, bestehen. *p-Dijodosobenzol*, $C_6H_4(JO)_2$, ist ein hellgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. Wurde es durch Kochen in Eisessig gelöst, so scheiden sich beim Erkalten kleine, scharfkantige Prismen des *p-Phenylendijodidtetracetats*, $C_6H_4[J(O_2C_2H_3)_2]_2$, aus, welche bei 232° unter Zersetzung schmelzen. Kocht man *p-Di-*

[1]) Ber. 27, 1826—1827. — [2]) Daselbst, S. 1790—1794.

*jodosobenzol* mit Wasser, so geht es unter Abgabe von Dijodbenzol in *p-Dijodobenzol*, $C_6H_4(JO_2)_2$, über, welches weifse, in Wasser und Eisessig schwer lösliche Nadeln bildet. *L. H.*

C. Willgerodt. Ueber Jodoso- und Jodopseudocumol[1]). — Leitet man in eine gekühlte, concentrirte Chloroformlösung des Jodpseudocumols, $C_6H_2CH_3^1CH_3^2CH_3^4J^5$, Chlor ein, so scheidet sich eine gelbe, scheinbar amorphe Masse aus, während das Filtrat gelbe Säulen liefert. Das aus Chloroform gewonnene *Pseudocumyljodidchlorid* zersetzt sich bei 40°. Beständiger sind die Prismen, welche man aus einer Eisessiglösung des Jodpseudocumols durch Einleiten von Chlor erhält. Die so dargestellten Krystalle schmelzen und zersetzen sich bei 67 bis 68°. Beim Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium setzt sich die Verbindung wahrscheinlich in *Chlorjodpseudocumol* um. — Wird das Jodidchlorid mit Laugen oder Alkalicarbonaten geschüttelt oder verrieben, so geht es in eine weifse Masse über, welche, nach dem Trocknen mit Chloroform ausgeschüttelt, gallertartig wird. Die Gallerte liefert beim Trocknen ein hellgelbes, amorphes Pulver, *Jodosopseudocumol*, $C_6H_2CH_3^1CH_3^2CH_3^4(JO)^5$, welches aus alkoholischer Lösung zu einer Gallerte erstarrt, aus der sich wieder die amorphe Verbindung abscheidet. Beim Erhitzen auf 120 bis 125° treten Farbenänderungen ein. — Zur Darstellung des *Jodopseudocumols*, $C_6H_2CH_3^1CH_3^2CH_3^4(JO_2)^5$, setzt man das entsprechende Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge um und kocht das filtrirte Jodosopseudocumol sofort mit Wasser. Beim Eindampfen scheiden sich weifse Nadeln aus, welche bei 210° unter Verpuffung sich zersetzen. Die Eisessiglösung erstarrt ebenfalls zu einer Gallerte, die daraus restirenden Nadeln explodiren bei 212°. Heifse alkoholische Lösung giebt beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte. *L. H.*

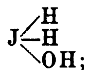
C. Willgerodt. Ueber Naphtyljodidchloride und Monojodosonaphtaline[2]). — Die Veröffentlichung von A. Töhl: „Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride" veranlafste den Verfasser zur Mittheilung über die Naphtyljodidchloride und die davon abgeleiteten Jodosoverbindungen. Sulfurylchlorid dient längst als Chlorirungsmittel für organische und anorganische Körper. Das *α-Naphtyljodidchlorid*, $C_{10}H_7.JCl_2$, wird erhalten aus flüssigem α-Jodnaphtalin in Eisessig durch Einleiten von Chlor. Die so erhaltene orangegelbe Masse ist leicht zersetzlich bei ungefähr 45°. Das *β-Naphtyljodidchlorid* wurde erhalten durch Chloriren von β-Jodnaphtalin in Chloroformlösung. Die Substanz bildet

---

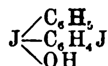
[1]) Ber. 27, 1903—1905. — [2]) Daselbst, S. 590—593.

gelbe Nadeln, welche sich bei 56 bis 57° oder 60 bis 61° umsetzen. Mit unterschwefligsaurem Natrium läfst sich dieses Jodidchlorid nicht titriren. — Das *α-Jodosonaphtalin*, $C_{10}H_7 . JO$, bildet weifse Flocken, welche sich je nach dem Grade der Reinheit bei 85, 92 und 125° umsetzten. Es wird aus α-Naphtyljodidchlorid durch Behandeln mit Natronlauge gewonnen. Das *β-Jodosonaphtalin* wird in gleicher Weise dargestellt, es ist eine gelbbraune Masse, die bei 127 bis 128° explodirt. In Eisessig ist sie leicht löslich und bildet ein nicht sehr beständiges Acetat. *L. H.*

Christoph Hartmann und Victor Meyer. Ueber eine neue Classe jodhaltiger stickstofffreier, organischer Basen [1]. — Jodosobenzol wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Wird die Lösung eingedampft und längere Zeit erwärmt, so verliert sie ihre Fähigkeit, aus saurer Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden und enthält nun eine inactive Base von anderen Eigenschaften. Die freie Base konnte nicht in wasserfreiem Zustande erhalten werden. Man trägt 5 g Jodosobenzol in 75 g concentrirte Schwefelsäure unter Kühlung in kleinen Portionen ein. Nach zwei Tagen giefst man von harzigen Trübungen ab. Aehnlich ist die Umsetzung mit p-Jodosotoluol. Die Salze der Base zeigen mit denen des Bleies, Silbers und Thalliums Aehnlichkeit. Das *Jodhydrat*, $C_{12}H_9J_3$, schmilzt bei 144° unter Zersetzung zu Mono- und Dijodbenzol, *Bromhydrat*, $C_{12}H_9J_2Br$, gelber Niederschlag, schmilzt bei 167 bis 168° unter ähnlicher Zersetzung. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_9J_2Cl$, weifse Nadeln, Schmelzp. 200 bis 201° unter Zersetzung; wird erhalten aus der wässerigen Lösung der Basis und Acetylchlorid. *Nitrat*, $C_{12}H_9J_2NO_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 158 bis 161°. Das *Sulfat* wurde nicht analysirt. Die *freie Base*, $C_{12}H_9J_2OH$, wurde aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten. Stark alkalisch reagirende Substanz, die sich beim Aufbewahren zersetzt. Die neue Base erscheint als ein Abkömmling einer dem Hydroxylamin analog zusammengesetzten Jodbase



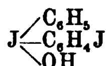

es käme ihr danach die Formel:



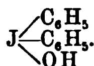

zu, das chemische Verhalten ist das der Ammoniumbasen. *L. H.*

[1] Ber. 27, 426—432.

Christoph Hartmann und Victor Meyer. Ueber die Jodoniumbasen [1]). — Der einfachste aromatische Vertreter der reinen Base



ist die Verbindung



Das *Jodid*, $J.J.(C_6H_5)_2$, wurde dargestellt, dadurch, dafs eine innige Mischung äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd drei bis vier Stunden lang auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt und dann filtrirt wurde. Das Filtrat giebt mit Jodkalium einen reichlichen Niederschlag des neuen Jodides. Die hypothetische Muttersubstanz der ganzen Reihe, die Verbindung $HO.JH_2$, wird Jodoniumhydroxyd genannt, die Verbindung $HO.J(C_6H_5)_2$ als *Diphenyljodoniumhydroxyd*, die Verbindung $J.J(C_6H_5)_2$ als *Diphenyljodoniumjodid* bezeichnet. Das Jodid krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 175 bis 176° unter Bildung von Monojodbenzol schmelzen. Die freie Base, $HO.J(C_6H_5)_2$, wird aus dem Jodid durch Schütteln mit Silberoxyd erhalten. Sie reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch. Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{10}JCl$, bildet weifse Nadeln, es zersetzt sich bei 230° in Monochlor- und Monojodbenzol. *Bromhydrat*, $C_{12}H_{10}JBr$, ebenfalls weifse Nadeln, die sich gleichfalls bei 230° zersetzen. *Pyrochromat*, $(C_{12}H_{10}J)_2Cr_2O_7$, orangerothe Blätter. Die Jodoniumbasen und ihre Salze besitzen grofse Aehnlichkeit mit den Derivaten des Bleies, Silbers und Thalliums. Das Diphenyljodoniumhydroxyd giebt mit gelbem Schwefelammonium eine Fällung, welche ganz wie frisch gefälltes Schwefelantimon aussieht. Der Körper zersetzt sich bald unter Abscheidung eines Oeles, welches aus Monojodbenzol und Phenylsulfiden besteht. *L. H.*

Christoph Hartmann und Victor Meyer. Ueber die Jodoniumbasen [2]). — Das *Nitrat*, $(C_6H_5)_2J.NO_3$, spiefsförmige Krystalle, Schmelzp. 153 bis 154°. Das *saure Sulfat*, $(C_6H_5)_2J.HSO_4$, farblose Krystalle, Schmelzp. 153 bis 154°. Ein *Acetat*, $J(C_5H_6)_2.OC_2H_3O$, wurde erhalten durch Schütteln von Jodobenzol mit 5 proc. Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure, weifse Krystalle, Schmelzp. 120°. *Perjodid*, $(C_6H_5)_2.J.J + J_2$, dunkelrothe, diamantglänzende Nadeln, Schmelzp. 138°. *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $(C_6H_5)_2.JCl, HgCl_2$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 172

[1]) Ber. 27, 502—509. — [2]) Daselbst, S. 1592—1599.

bis 175°. *Goldchloriddoppelsalz*, $(C_6H_5)_2.JCl, AuCl_3$, goldgelbe Nädelchen, die bei 134 bis 135° unter Zersetzung schmelzen. *Platinchloriddoppelsalz*, $[(C_6H_5)_2.JCl]_2, PtCl_4$, mikroskopische Nadeln, welche bei 184 bis 185° schmelzen und sich zersetzen. Durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf eine Lösung der freien Base entsteht ein orangerother Niederschlag, der zum gröfsten Theil aus dem *Trisulfid*, $(C_6H_5)_2J.S.S.S.J(C_6H_5)_2$, besteht, welches in der Wärme in Monojodbenzol und Phenyltrisulfid zerfällt. *Normales Sulfid*, $(C_6H_5)_2J.S.J.(C_6H_5)_2$, wird bei Anwendung von Natriumsulfid erhalten; es zerfällt quantitativ in Jodbenzol und Phenylsulfid. — Die Lösungen schwerer Metallsalze werden durch Jodoniumbasen gefällt. — Durch Natriumamalgam wird die freie Base in Benzol, Wasser und Jodwasserstoff zerlegt. — Die Untersuchung des physiologischen Verhaltens der Jodoniumbasen durch R. Gottlieb ergab, dafs das salzsaure Salz an Fröschen vollständige Paralyse erzeugt. Bei Warmblütern (Kaninchen) führt eine Gabe von 0,08 pro Kilogramm durch Athemstillstand zum Tode. *L. H.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. — Verfahren zur Darstellung von Salzen einer stickstofffreien jodhaltigen aromatischen Base. D. R.-P. Nr. 76349 [1]). — Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Jodosobenzol und Verdünnen mit Wasser unter guter Kühlung erhält man in Lösung eine *stickstofffreie jodhaltige Base* von grofser Zersetzlichkeit. Durch Fällen mit den entsprechenden Alkalisalzen erhält man aus der schwefelsauren Lösung das Jodid, Chlorid, Bromid, Chromat u. s. w. der Base. Das *Jodid*, $C_{12}H_9J_3$, ist ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches, durch Silberoxyd zerlegt, eine in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Base liefert. Das *Bromid*, $C_{12}H_9J_2Br$, und das *Chlorid*, $C_{12}H_9J_2Cl$, sind gelbe, bezw. weifse Niederschläge. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer stickstofffreien jodhaltigen Base. D. R.-P. Nr. 77320 [2]). — Man erhält die *Base* $(C_6H_5)_2J.OH$, wenn man ein Gemenge von Jodosobenzol (1 Mol.) und Jodobenzol (1 Mol.) mit Alkalien, Erdalkalien oder Silberoxyd digerirt. Auf Zusatz von Jodkalium zu der erhaltenen Lösung scheidet sich das *Jodid* der Base, $(C_6H_5)_2J.J$, aus; dasselbe krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 176° und zerfällt beim Erhitzen glatt in 2 Mol. Jodbenzol. Durch Zer-

[1]) Patentbl. 15, 721. — [2]) Daselbst, S. 870.

setzung des Jodids mit Silberoxyd bekommt man die freie Base; die stark alkalisch reagirende Lösung derselben giebt mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Kaliumdichromat die entsprechenden Salze: $(C_6H_5)_2 . J . Cl$, $(C_6H_5)_2 J . Br$, $([C_6H_5]_2 J)_2 Cr_2 O_7$. *Sd.*

---

## Nitroso- und Nitroderivate.

E. Bamberger. Notiz über eine neue Bildungsweise des Nitrosobenzols [1]). — Einer Beobachtung von Berlé zufolge tritt bei der Zersetzung von Azoxybenzol in Anilin und Azobenzol in der Hitze der Geruch nach *Nitrosobenzol* auf. Bei Erhitzung von 10 g Azoxybenzol im Oelbade konnte eine sehr geringe Menge dieses Körpers isolirt und identificirt werden. *Btz.*

H. Loesner in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Azoxyverbindungen der aromatischen Reihe. D. R.-P. Nr. 77 563 [2]). — Man gelangt glatt zu aromatischen *Azoxyverbindungen*, wenn man Nitroverbindungen mit den berechneten Mengen arseniger Säure in alkalischer Lösung reducirt. *Sd.*

E. Kubin in Prag. Herstellung von Sprengstoffen aus Ammoniaksalpeter und den Nitraten der Amido- und Nitroamidoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols und Naphtalins. D. R.-P. Nr. 76 510 [3]). — Man erhält brisante *Sprengstoffe*, wenn man zu Ammoniaksalpeter die Nitrate der Amido- und Nitroamidoverbindungen des Benzols u. s. w. zusetzt. *Sd.*

C. A. Lobry de Bruyn. Beiträge zur Kenntnifs der aromatischen Nitroverbindungen. Vergleichendes Studium der drei Dinitrobenzole [4]). — Der Verfasser hat die drei *Dinitrobenzole* einem sorgfältigen Vergleich unterzogen, der sich auf die physikalischen Constanten derselben, sowie auf ihr Verhalten gegen Alkali, Natriumalkoholat, Ammoniak und Halogen erstreckte. Die weniger leicht zugängliche Orthoverbindung wurde zu dieser Untersuchung aus den bei der Darstellung des m-Dinitrobenzols resultirenden Rückständen, die ca. 15 bis 20 Proc. von der Orthoverbindung enthalten, in der schon früher [5]) eingehend beschriebenen Weise mittelst Salpetersäure isolirt, während für die Paraverbindung in der Oxydation des Chinondioxims mit concentrirter Salpetersäure eine brauchbare Darstellungsmethode (Ausbeute ca. 50 Proc. vom

---

[1]) Ber. 27, 1182. — [2]) Patentbl. 15, 934. — [3]) Daselbst, S. 784. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 101—147. — [5]) Ber. 26, 266; vergl. JB. f. 1893, S. 1080.

angewandten Dioxim) zur Verfügung stand. Die wichtigsten Constanten der drei Isomeren seien kurz zusammengestellt:

| | Schmelzp. | Siedep. | Flüchtigkeit mit Wasserdampf |
|---|---|---|---|
| o-Dinitrobenzol | 116,5 | 319 [773,5 mm] | 1,1 g pro 1 Liter Destillat |
| m-Dinitrobenzol | 89,7 | 302,8 [770,5 mm] | 4,41 " " " " " |
| p-Dinitrobenzol | 172,1 | 299 [777 mm] | 1,85 " " " " " |

In ihrem chemischen Verhalten stehen sich die o- und p-Verbindung näher als die m-Verbindung. Kochende Alkalien verwandeln die beiden ersteren in die entsprechenden Nitrophenole, während die m-Verbindung ausschliefslich *m-Dinitroazoxybenzol* (Schmelzp. 143°) liefert. Natriumäthylat gab beim Erhitzen: o-Nitrophenetol, p-Nitrophenetol und m-Dinitroazoxybenzol. Auch gegenüber Ammoniak erwies sich m-Dinitrobenzol am resistentesten; selbst bei 250° fand keine Elimination der Nitrogruppen statt, während die o- und p-Verbindung schon bei 100° resp. 170° völlig in die entsprechenden Nitraniline verwandelt wurden. Die Einwirkung der Halogene auf die drei Nitrokörper hat der Verfasser im Wesentlichen schon früher [1]) mitgetheilt. *Dd.*

C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent. Ueber das 1-3-5-Trinitrobenzol und das 1-3-5-Dinitrophenol [2]). — Im Gegensatz zu zahlreichen m-Dinitroverbindungen wird, wie die Verfasser fanden, beim *symmetrischen Trinitrobenzol* eine Nitrogruppe schon durch einstündiges Kochen mit Soda angegriffen unter Bildung des *Tetranitroazoxybenzols* (Schmelzp. 185°). Noch leichter ruft Natriumäthylat die Bildung des *1-3-5-Dinitrophenetols* (Schmelzp. 90°) hervor; immerhin aber erfolgen diese Substitutionen beim symmetrischen Trinitrobenzol in Folge der Metastellung der drei Nitrogruppen relativ schwieriger, als bei dem asymmetrischen (1-2-4-) Trinitrobenzol. *Dd.*

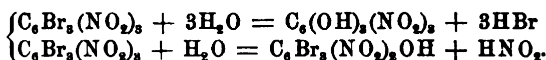
Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim am Main. Verfahren zur Darstellung von 1-3-5-Trinitrobenzol aus 1-2-4-6-Trinitrobenzoësäure. D. R.-P. Nr. 77353 [3]). — Die reine 1-2-4-6-Trinitrobenzoësäure spaltet beim Schmelzen, vorsichtigen Sublimiren oder beim Erhitzen (auch ihrer Salze) mit Wasser oder gewöhnlichem Alkohol auf den Siedepunkt dieser Flüssigkeiten Kohlensäure ab und bildet *Trinitrobenzol.* *Sd.*

---

[1]) Ber. 24, 3749; vergl. JB. f. 1891, S. 798. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 148—154. — [3]) Patentbl. 15, 870.

Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-2-4-6-Chlortrinitrobenzol. D. R.-P. Nr. 78309 [1]). — 1-2-4-Chlordinitrobenzol wird in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure mit starker Salpetersäure auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das *1-2-4-6-Chlortrinitrobenzol* in Krystallen ab. *Sd.*

C. Lorenz Jackson und W. H. Warren. Einwirkung von Wasser auf Tribromtrinitrobenzol und Tribromdinitrobenzol [2]). — Die Einwirkung von kochendem Wasser bezw. von sehr verdünnter Sodalösung auf die genannten Nitrobromkörper, über welche die Verfasser schon früher Mittheilung gemacht haben, verläuft nach folgendem Schema:



$$\begin{cases} C_6Br_3(NO_2)_3 + 3H_2O = C_6(OH)_3(NO_2)_3 + 3HBr \\ C_6Br_3(NO_2)_3 + H_2O = C_6Br_2(NO_2)_2OH + HNO_2. \end{cases}$$

Aus der nach etwa 12stündigem Kochen tiefroth gefärbten Lösung wird das Phenol durch Säuren in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 194° gefällt; seine Alkalisalze sind gelb gefärbt. Das Phloroglucinderivat wird der sauren Lösung mit Aether entzogen, es bildet wasserlösliche hexagonale Prismen vom Schmelzp. 167°. Aehnlich verläuft die Reaction bei dem Dinitrokörper, indem vorwiegend *Dibromdinitrophenol* (Schmelzp. 147 bis 148°, gelbe Nadeln), daneben schwer zu charakterisirende mehrwerthige Phenole resultiren. *Dd.*

C. Loring Jackson und H. N. Herman. Ueber das Trianilidodinitrobenzol und einige verwandte Verbindungen [3]). — Gewisse Isomerieerscheinungen, die die Verfasser früher bei dem Anilidotrinitrophenyltartronsäureester beobachteten, veranlafsten sie, bei einigen verwandten aromatischen Nitroverbindungen ebenfalls nach dem Auftreten von Isomeren zu suchen. So fanden sie, dafs das *Trianilidodinitrobenzol* in einer gelben (flache monokline Prismen) und in einer orangefarbenen (quadratische Prismen) Modification aufzutreten vermag, wenn diese Substanz aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt wird. Bei 140° färbt sich die gelbe Modification roth und zeigt dann den Schmelzpunkt der orangefarbenen, 179°, während andererseits beim Umlösen der Substanz aus einem Gemisch von viel Benzol und wenig Alkohol die orangefarbene Form zurücktritt und vorwiegend die gelbe erscheint. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigt auch das *Triparatoluidodinitrobenzol* (braunrothe rhombische Tafeln und gelbe fadenförmige Krystalle,

---

[1]) Patentbl. 15, 1008. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 28—35. — [3]) Daselbst. S. 35—43.

beide vom Schmelzp. 197°). Wahrscheinlich handelt es sich in beiden Fällen lediglich um Dimorphie. *Dd.*

A. F. Holleman. Untersuchungen über das Phenylnitromethan[1]). — Diese Verbindung läfst sich aus dem Umsetzungsproduct zwischen Benzylchlorid und Silbernitrit vermittelst Natriummethylat als Natriumsalz abscheiden. Letzteres liefert beim Zerlegen mit verdünnter Essigsäure das freie *Phenylnitromethan* als gelbliches Oel von nitrobenzolähnlichem Geruch, Siedep. 158 bis 160° unter 35 mm Druck. Zu seiner näheren Charakterisirung ist das Benzolazoderivat, $C_6H_5-N_2-CH(NO_2)-C_6H_5$, rothe Blättchen vom Schmelzp. 101°, geeignet. Die Ausbeute an Nitrokörper nach diesem Verfahren ist unbefriedigend[2]). *Dd.*

H. Loesner in Leipzig. Verfahren zur Trennung von o-Nitrotoluol von seinen Isomeren. D. R.-P. Nr. 78 002[3]). — Das Gemenge der Nitrotoluole wird in alkalischer Lösung mit arseniger Säure unter Druck erhitzt und das hierbei unangegriffene *o-Nitrotoluol* mit Säuren, Destillation mit Wasserdampf oder auf andere Weise von den gebildeten Aminen und Azoxyderivaten getrennt. *Sd.*

C. Häufsermann und Fr. Grell. Zur Kenntnifs der Dinitrotoluole[4]). — Die Verfasser stellten fest, dafs bei der Nitrirung des m-Nitrotoluols mit Salpeterschwefelsäure bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur neben einander *1-3-4-* und *1-3-5-Dinitrotoluol* entsteht, von denen das erstere mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig ist. Es bildet Nadeln vom Schmelzp. 61° und konnte in reiner Form isolirt werden, während die Anwesenheit des zweiten Isomeren durch die Oxydation zur 1-3-5-Dinitrobenzoësäure erwiesen wurde. *Dd.*

M. Konowaloff. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Isopropylbenzol[5]). — Der Verfasser hat durch eingehende, zum Theil schon früher veröffentlichte Versuche gezeigt, dafs beim Erhitzen der homologen Benzolkohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure im Rohr vorwiegend die Seitenketten nitrirt werden. Das Isopropylbenzol liefert unter diesen Bedingungen ein Gemenge von zwei Nitrokörpern, aus dem sich das *Phenyldimethylnitromethan*, $C_6N_5C(CH_3)_2NO_2$, (Siedep. ca. 191 bis 193° bei 40 mm Druck) herausfractioniren läfst, während etwa ein

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 403—411. — [2]) Die in der Arbeit enthaltenen Angaben über Benzylnitrit, das Hauptproduct der Reaction, sind nach späteren Ausführungen A. von Baeyer's (Ber. **34**, 756) nicht zutreffend. — [3]) Patentbl. **15**, 960. — [4]) Ber. **27**, 2209—2210. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 68—101; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 33—34.

Drittel des Rohproductes durch sein Verhalten gegen Alkali und gegen Nitrit als primäres Nitroparaffin charakterisirt wird. Zinn und Salzsäure verwandelt das Phenyldimethylnitromethan in die entsprechende Aminbase (Siedep. 194 bis 195,5° bei 754,5 mm Druck). Analoge Resultate ergab auch die Nitrirung des Diphenylmethans: *Diphenylnitromethan*, aus dem Kaliumsalz durch Schwefelsäure ausgeschieden, bildet ein farbloses Oel vom spec. Gew. 1,1727 (20°); giebt mit salpetriger Säure ein leicht zersetzliches Pseudonitrol, mit Brom ein Bromid vom Schmelzp. 44°, und wird durch Zinkstaub und Alkali zu Benzhydrylamin (Chlorhydrat, Schmelzp. 270°) reducirt. *Dd.*

Albert Baur. Ueber die Nitroproducte des Butylbenzols[1]). — Das tertiäre, aus Benzol und Iso- bezw. Pseudobutylchlorid mittelst Aluminiumchlorid dargestellte Butylbenzol (Siedep. 167°) wird durch rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 in der Kälte zunächst in ein öliges, mit Wasserdämpfen flüchtiges *Mononitroproduct* verwandelt. Energischere Nitrirung führt zu dem *Dinitro-* bezw. *Trinitrobutylbenzol* (Schmelzp. 61 bis 62° und 108 bis 109°), die im Gegensatz zu den entsprechenden Toluolderivaten geruchlos sind. *Dd.*

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. Els. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus. D. R.-P. Nr. 72998[2]). — Aromatische Kohlenwasserstoffe der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe, welche in demselben Benzolkern gleichzeitig die Butyl- (Propyl- und Amyl-) gruppe und Methyl- oder Aethylgruppe enthalten, werden bei energischer Nitrirung zersetzt und liefern die nach *Moschus* riechenden Producte (Trinitrobutyltoluol, Trinitrobutylxylol). *Sd.*

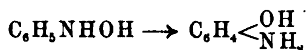
Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. Els. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus. D. R.-P. Nr. 77299[3]). — Man erhält *Trinitrobutylxylol*, wenn man Dihydroxylol butylirt und das *Dihydrobutylxylol* (Fraction 190 bis 210°) nitrirt. *Sd.*

Wilhelm Städel. Isomere Dinitrodiphenylmethane und ihre Abkömmlinge[4]). — Die Nitrirung des Diphenylmethans durch die fünf- bis sechsfache Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,53 bei Eiskühlung lieferte folgende Nitroverbindungen neben einander: 1. *Di-p-dinitrodiphenylmethan*, Nadeln vom Schmelzp. 183°, als Hauptproduct der Reaction. 2. *Tetranitrodiphenylmethan*,

[1]) Ber. 27, 1610—1611. — [2]) Patentbl. 15, 131. — [3]) Daselbst, S. 869. — [4]) Ann. Chem. 283, 151—164.

rhombische Säulen vom Schmelzp. 172°, in Benzol schwerer löslich als 1. 3. *s-o-p-Dinitrodiphenylmethan*, Schmelzp. 118°. 4. *Trinitrodiphenylmethan*, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°. Die Verbindungen 1 und 3 konnten auch durch Nitrirung von p-Nitrodiphenylmethan bezw. o-Nitrodiphenylmethan in guter Ausbeute erhalten werden, während die Metaverbindung durch Salpetersäure der Hauptsache nach in *m-p-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzp. 101 bis 102°) übergeführt wird. Die den Dinitroverbindungen 1 und 3 entsprechenden Diaminbasen schmelzen bei 85° (Acetylverbindung, Schmelzp. 228°) und 88° (Acetylverbindung, Schmelzp. 218 bis 219°). *Dd.*

Eugen Bamberger. I. Ueber die Reduction der Nitroverbindungen [1]). II. Ueber das Phenylhydroxylamin [2]). — Im Verlauf seiner Arbeiten über die Diazoverbindungen machte der Verfasser die Beobachtung, dafs die Reduction des Nitrobenzols mit Zinkstaub und Wasser beim Einhalten gewisser Kautelen glatt zum *Phenylhydroxylamin* führt: $C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NHOH$. Man erhält die in Wasser mäfsig lösliche Base beim Ausschütteln der Reductionslösungen mit Aether als bräunliches Oel, das zu seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 80 bis 81° erstarrt. Sie ist ausgezeichnet durch ihre Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, die sie leicht in das nach anderen Verfahren nur schwierig zugängliche *Nitrosobenzol* verwandeln. Auch Azoxybenzol und Azobenzol werden als Oxydations- bezw. Zersetzungsproducte beobachtet. Bemerkenswerth erscheint auch die Leichtigkeit, mit welcher die Base durch Mineralsäuren zu p-Amidophenol umgelagert wird:



$$C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2}$$

Ihre Benzaldehydverbindung schmilzt bei 108 bis 109°, ihr Nitrosamin (vergl. das nachstehende Referat) bei 58 bis 59°. Die Reduction von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Wasser führte auch in anderen Fällen, z. B. beim Nitromethan, zur Hydroxylaminstufe. *Dd.*

A. Wohl. Ueber die Reduction der Nitroverbindungen [3]). — Die Beobachtung, dafs zahlreiche Nitroverbindungen beim Erhitzen mit Wasser und fein vertheilten Metallen (Zink-, Eisen-, Bleischwamm) stark reducirende Lösungen liefern, führte den Verfasser zur Entdeckung [4]) des *Phenylhydroxylamins*, das sich

[1]) Ber. 27, 1347—1350. — [2]) Daselbst, S. 1548—1557. — [3]) Daselbst, S. 1432—1437. — [4]) Vgl. die Patentanmeldung W. 9319 vom 6. Juli 1893.

leicht aus Nitrobenzol beim Erhitzen mit Wasser und Zinkstaub erhalten läfst, entsprechend der Gleichung: $C_6H_5NO_2 + 2Zn + 3H_2O = C_6H_5NHOH + 2Zn(OH)_2$. Sehr vortheilhaft wird die Reaction beeinflufst durch Zusatz von solchen Neutralsalzen, die sich mit Zinkhydroxyd zu unlöslichen basischen Doppelverbindungen zu vereinigen vermögen, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink u. a. Der von Bamberger gegebenen[1]) Charakteristik des Phenylhydroxylamins fügt der Verfasser noch das *Nitrosamin* der Base an, das aus ihrer salzsauren Lösung durch Zusatz von Natriumnitrit in Form weifser Nadeln (Schmelzp. 58 bis 59°) ausgefällt wird. Alkalibeständiges, durch Säuren leicht unter Bildung von *Nitrosobenzol* aufspaltbares Product, das saure Reaction zeigt und gut charakterisirte Salze liefert. *Dd.*

A. Wohl. Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung[2]). — Ersetzt man bei der Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin den Zinkstaub durch fein vertheiltes Eisen, so liefert die Reduction ausschliefslich Anilin. Man nähert sich dann den Bedingungen, unter denen sich der *technische Procefs der Anilindarstellung* aus Nitrobenzol vollzieht, indem bei letzterem ebenfalls in schwach saurer Lösung gearbeitet wird. Nur ein Vierzigstel der nach der Gleichung $C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O$ erforderlichen Menge Salzsäure wird im Grofsbetrieb thatsächlich verbraucht. Diese Thatsache dürfte nach den Darlegungen des Verfassers so zu erklären sein, dafs im Wesentlichen das fein vertheilte feuchte Metall das reducirende Agens darstellt, indem es sich direct zu Eisenhydroxyd oxydirt. Letzteres wird durch metallisches Eisen in Gegenwart von Eisenchlorür im Wesentlichen in Eisenoxyduloxyd verwandelt: $4Fe_2O_3 + Fe = 3Fe_3O_4$, und in der That erscheint letzteres bei dem technischen Anilinprocess als Endproduct der Umwandlung des Eisens. *Dd.*

Gebr. Lumières und A. Seyewetz. Ueber die Reduction aromatischer Nitrokörper und die Bildung von Hydroxylaminderivaten[3]). — Versuche, Dinitrokohlenwasserstoffe, Nitroanilin, Nitrophenole etc. durch Reduction mit Zinkstaub und Wasser in Gegenwart von Chlorcalcium in die entsprechenden Hydroxylaminderivate zu verwandeln, hatten ein negatives Ergebnifs. *Dd.*

Ludwig Gattermann. Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper, III[4]). — Der Verfasser berichtet über

---

[1]) Vgl. das vorstehende Referat. — [2]) Ber. 27, 1815—1818. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1038—1043. — [4]) Ber. 27, 1927—1941.

die Fortsetzung seiner elektrolytischen Reductionsversuche in schwefelsaurer Lösung. In einer grofsen Zahl von Einzelfällen konnte die Bildung von Amidophenolen aus Nitroverbindungen festgestellt werden. Die Versuche erstrecken sich über folgende Körperclassen: Nitrokohlenwasserstoffe, halogensubstituirte Nitrokohlenwasserstoffe, Nitraniline, Nitrocarbonsäuren und deren Ester, die Nitrozimmtsäuren und deren Ester, Nitrosulfosäuren, sowie einige Nitrochinoline. *Dd.*

---

## Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

H. Limpricht. Ueber Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren [1]). — Der Verfasser berichtet zusammenfassend über die von ihm und seinen Schülern: Hybbeneth, Henrichsen, v. Ulatowski, Wehner, Homann, Helle in den Jahren 1879 bis 1894 auf diesem Gebiete erhaltenen Resultate, welche im wesentlichen die diesbezüglichen Angaben von R. Otto [2]) bestätigen. — I. *m-Nitrobenzolthiosulfonsäure*, $C_6H_4(NO_2)SO_2SH$, durch Eintragen von m-Nitrobenzolsulfonchlorür in Baryumsulfhydratlösung, wobei sich unter reichlicher Schwefelwasserstoff- und Schwefelabscheidung zunächst m-nitrobenzolsulfinsaures Baryum bildet, das im Folgenden unter theilweiser Aufnahme des abgeschiedenen Schwefels in das Thiosalz übergeht. Das durch Eindampfen gewonnene Baryumsalz wurde zur Reinigung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die unter Schwefelabscheidung gebildete m-Nitrobenzolsulfinsäure durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit verdünntem Schwefelammonium in das Ammoniumsalz der Thiosäure übergeführt und aus diesem mit Barythydrat das reine m-nitrobenzolthiosulfonsaure Baryum, $[C_6N_4(NO_2)(SO_2S)]_2Ba\,2{,}5\,H_2O$, gewonnen. Die aus dem Salz mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure bildet leicht wasserlösliche, weifse Blättchen (Schmelzp. 164°) und scheidet mit verdünnten Säuren erwärmt Schwefel ab. — II. *m-Nitrobenzolsulfinsäure*, $C_6H_4(NO_2)SO_2H$. Bildungsweisen: 1. Zersetzung der Nitrobenzolthiosulfonsäure. 2. Eintragen von Nitrobenzolsulfonchlorür in neutrale Natriumsulfitlösung. 3. Behandeln der Diazoverbindungen des m-Nitranilins mit schwefliger Säure und Zersetzung des gebildeten Azids durch Erwärmen mit Alkalien. 4. Erwärmen von Nitrobenzolsulfonchlorür mit Phenyl-

---

[1]) Ann. Chem. 278, 239—260. — [2]) JB. f. 1880, S. 934 ff.; f. 1891, S. 2055 ff.; f. 1895, S. 1585 ff. u. 1589 ff.

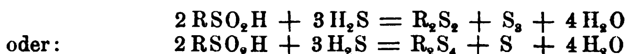
hydrazin und Natronlauge. 5. Behandeln des in Schwefelkohlenstoff oder Benzol gelösten Nitrobenzolsulfonchlorürs mit Aluminiumchlorid. Darstellung nach Bildungsweise 2. und Reinigung über das schwer lösliche Silbersalz. Farblose oder schwach gelbliche, glänzende, flache Nadeln; leicht zersetzlich; Schmelzp. 98°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, weniger in Aether, nicht in Benzol. Lackmuspapier wird erst geröthet, dann gebleicht. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt nach Zusatz eines Tropfens Phenol tiefblaue Färbung ein. *Salze*: *Kaliumsalz*, $C_6H_4(NO_2)SO_2K$, leicht löslich, mikroskopische Prismen. *Natriumsalz*, $C_6N_4(NO_2)SO_2Na$, $2H_2O$, gut ausgebildete Blättchen aus Alkohol; in Wasser sehr leicht löslich. *Baryumsalz*, $[C_6H_4(NO_2)SO_2]_2Ba\,4H_2O$, oder $H_2O$; lange Nadeln, leicht löslich in Wasser. *Silbersalz*, $C_6H_4(NO_2)SO_2Ag$, schwach gelbliche, kleine Nadeln; sehr geeignet zur Reinigung; in kochendem Wasser unzersetzt löslich, schwer in kaltem. *Aethylester*, $C_6H_4(NO_2)SO_2C_2H_5$, kurze Prismen aus Alkohol; Schmelzp. 100°. Mit Aethylenbromid wurde ein in Prismen krystallisirender Körper (Schmelzp. 226°), vermuthlich von der Zusammensetzung $C_6H_4(NO_2)SO_2CH:CHSO_2(NO_2)C_6H_4$ erhalten. Das *Nitrobenzolsulfinsäurebromür*, $C_6H_4(NO_2)SO_2Br$ (Schmelzp. 68°), lieferte das *Anilid*, $C_6H_4(NO_2)SO_2NHC_6H_6$ (Schmelzp. 122°). *Phenylhydrazinsalz*, $C_6H_4(NO_2)SO_2H.H_3N_2C_6H_5$ (Schmelzp. 131°), weiſse, glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Chloroform. *Phenylnitrobenzolsulfazid*, $C_6H_4(NO_2)SO_2H_2N_2C_6H_5$, Schmelzp. 154°, hellgelbe, nadelförmige Krystalle. III. *m-Amidobenzolthiosulfonsäure*, $C_6H_4(NH_2)SO_2SH$. Trägt man Nitrobenzolsulfonchlorür in concentrirtes wässeriges Ammoniumsulfhydrat ein, so tritt auſser der Bildung der Thiosulfonsäuregruppe gleichzeitig Reduction der Nitrogruppe ein. Das entstandene Ammoniumsalz der m-Amidobenzolthiosulfonsäure wird über das Baryumsalz in das Bleisalz übergeführt und aus diesem mit Hülfe von Schwefelwasserstoff die Säure frei gemacht. Weiſse, harte, kurze Prismen. Schmelzp. 167°. Bei längerem Erwärmen auf 100 bis 110° tritt Verharzung ein. *Salze*: Kalium-, Natrium-, Ammoniumsalz syrupartig. Analysirt wurden: *Baryumsalz*, $[C_6H_4(NH_2)SO_2S]_2Ba$, sehr löslich in Wasser; durch Alkohol fällbar. *Bleisalz*, $[C_6H_4(NH_2)SO_2S]_2Pb$, sternförmig gruppirte Nadeln. IV. *m-Amidobenzolsulfinsäure*, $C_6H_4(NH_2)SO_2H$, die Amidothiosulfonsäure giebt ebenso, wie die entsprechende Nitroverbindung, sehr leicht Schwefel ab, z. B. beim Erwärmen mit Säuren, mit Kaliumjodid, mit Ferrichlorid. Zur Darstellung der Sulfinsäure wurde die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Thio-

sulfonsäure mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe mit Säuren keinen Schwefel mehr abschied. Weiſse Prismen, in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich. Bei 210° Verkohlung. Mit concentrirter Schwefelsäure auch nach Phenolzusatz keine Blaufärbung. Aus gelbem Schwefelammonium nimmt die Säure Schwefel auf und regenerirt die Thiosulfonsäure. Von *Salzen* wurde das *Silbersalz*, $C_6H_4(NH_2)SO_2Ag$, analysirt. Sternförmig vereinigte, farblose Prismen, die in kochendem Wasser ziemlich unzersetzt löslich sind. — V. *Nitrobenzoldisulfoxyd*, $[C_6H_4(NO_2)]_2S_2O_2$. Beim Erwärmen mit Säuren zerlegt sich die Nitrobenzolsulfinsäure in Nitrobenzoldisulfoxyd, Nitrobenzolsulfonsäure und Wasser. Bei der Darstellung der Nitrobenzolsulfinsäure ist daher ein Säureüberschuſs stets zu vermeiden. Das Nitrobenzoldisulfoxyd (Schmelzp. 123°) löst sich leicht in kochendem Alkohol, schwer in Aether, nicht in Wasser. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien oder Barytwasser wird unter Wasseraufnahme Nitrobenzolsulfinsäure und *Nitrobenzoldisulfid*, $[C_6N_4(NO_2)]_2S_2$, gebildet. Gelbe Krystalle aus Alkohol. — VI. Das *Amidobenzoldisulfoxyd*, $[C_6H_4(NH_2)]_2S_2O_2$, wird in analoger Weise aus Amidobenzolsulfinsäure neben Amidobenzolsulfonsäure erhalten, indessen nicht in analysenreinem Zustande. Dagegen wurde das *salzsaure Salz*, $[C_6H_4(NH_2)_2]S_2O_2 . 2HCl$, (Zersetzungsp. 200°) und das *bromwasserstoffsaure Salz*, $[C_6H_4(NO_2)]_2S_2O_2 . 2HBr$, analysirt. Das *Amidobenzoldisulfid* wurde durch Reduction des Nitrobenzoldisulfids mittelst Schwefelammonium erhalten und das *schwefelsaure Salz*, $[C_6H_4(NH_2)]_2S_2 . H_2SO_4$, analysirt. — VII. *m-Nitrophenyltolylsulfon*, $C_6H_4(NO_2)SO_2 . C_6H_4CH_3$, konnte nach der Synthese von Friedel und Crafts aus Nitrobenzolsulfonchlorür, Toluol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt werden, wenn auch nur in geringer Ausbeute. Schmelzp. 93°; büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht in heiſsem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether löslich. Als Hauptproduct bildet sich stets Nitrobenzolsulfinsäure bezw. Nitrobenzoldisulfoxyd. Durch Oxydation des Nitrophenyltolylsulfons mit Eisessig und Chromsäure wurde die *m-Nitrophenylsulfonbenzoësäure*, $C_6H_4(NO_2)SO_2 . C_6H_4 . COOH$, (Schmelzp. 269°) in weiſsen Krystallen gewonnen, deren *Baryumsalz*, $[C_6H_4(NO_2)SO_2 . C_6H_4CO_2]Ba . 2H_2O$, analysirt wurde. *Btz.*

R. Otto. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels[1]). — Aromatische

[1]) J. pr. Chem [2] 49, 378—391.

Sulfinsäuren in alkoholischer Lösung werden je nach der Concentration durch Schwefelwasserstoff nach den Gleichungen:



$$2\,RSO_2H + 3\,H_2S = R_2S_2 + S_3 + 4\,H_2O$$

oder:

$$2\,RSO_2H + 3\,H_2S = R_2S_4 + S + 4\,H_2O$$

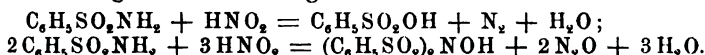
zu Di- oder Tetrasulfiden reducirt. Im Folgenden wurde untersucht, ob Schwefelwasserstoff bereits auf flüssige bezw. durch Wasserzufuhr verflüssigte Sulfonverbindungen reducirend einwirke und in welcher Weise eventuell ein Lösungsmittel das Zustandekommen der Reaction beeinflusse. Durch die Versuche wurde ermittelt, dafs *Benzolsulfonsäurechlorid* in Alkohol reducirbar ist, in Aether, besonders bei Abwesenheit von Wasser, schwieriger, noch weniger in Methylalkohol, während es in Essigsäure, Benzol, oder ohne Lösungsmittel überhaupt nicht reducirbar war. In wasserhaltigem Aether waren die *Chloride* von *p-Toluolsulfonsäure*, der *α- und β-Naphtalinsulfonsäure*, der *Benzol- m-disulfonsäure* und der *m-Monosulfonsäure des Sulfobenzids* reducirbar. In alkoholischer Lösung wurde das *Chlorid der p-Brombenzolsulfonsäure* und der *Disulfonsäure des Sulfobenzids* reducirt. *p-Toluolsulfonchlorid* war in Benzol gelöst nicht zu reduciren. Für sich waren reducirbar: *Benzoldisulfoxyd* und *Benzolsulfinsäureäther*; der erste Körper wurde auch in wasserfreiem Methylalkohol, in Alkohol, nicht aber in Benzol reducirt. *Benzolsulfinsäure* war in Alkohol, wasserfreiem Methylalkohol, sowie in Wasser, *β-Naphtalinsulfinsäure* in wasserfreiem Methylalkohol, Chloroform, aber nur schwer in Benzol reducirbar. Unter keinen Umständen liefsen sich reduciren: *Monosulfone*, *Aethylendiphenylsulfon*, *p-Toluolsulfonsäure* und der *Benzolsulfonsäureäther*. Im Allgemeinen liefs sich die Regel beobachten, dafs diejenigen Körper, welche durch nascirenden Wasserstoff reducirbar sind, auch durch Schwefelwasserstoff angegriffen werden, vorausgesetzt, dafs man ein geeignetes Lösungsmittel anwendet. Auf eine Gesetzmäfsigkeit, den Einflufs des Lösungsmittels betreffend, läfst sich aus diesen Versuchen noch kein Schlufs ziehen. *Btz.*

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfosäuren bei Gegenwart von Thierkohle. D. R.-P. Nr. 74639 [1]. — Die Sulfurirung der aromatischen Verbindungen wird in Gegenwart von Thierkohle vorgenommen, wobei die Sulfurirungen im Allgemeinen bei weit niedrigerer Temperatur vor sich gehen und mit schwächeren Säuren gearbeitet werden kann. *Sd.*

[1]) Patentbl. 15, 378.

F. Krafft und A. Roos in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung von Säureestern mittelst aromatischer Sulfosäuren. D. R.-P. Nr. 76574[1]). — Man läfst Alkohole und Carbonsäuren gemeinschaftlich bei über 100° liegenden Temperaturen auf beständige Sulfosäuren (Benzolsulfosäure, -disulfosäure, p-Toluolsulfosäure, β-Naphtalinsulfosäure) einwirken. Es bildet sich zuerst der Ester der Sulfosäure, welcher sich dann mit der Carbonsäure zu dem Ester dieser letzteren und freier Sulfosäure umsetzt. Auch Phenole lassen sich so ätherificiren. *Sd.*

O. Hinsberg. Einige Derivate des Benzolsulfamids und -hydrazins[2]). — Benzolsulfamid bildet mit salpetriger Säure je nach der Temperatur, dem Mengenverhältnifs der reagirenden Bestandtheile, der Art der angewendeten Säure (HCl oder $H_2SO_4$) und der Menge des Nitrits entweder *Benzolsulfonsäure* oder *Dibenzolsulfohydroxylamin* (*Dibenzsulfhydroxamsäure* von Königs) im Sinne folgender Gleichungen:



$$C_6H_5SO_2NH_2 + HNO_2 = C_6H_5SO_2OH + N_2 + H_2O;$$
$$2\,C_6H_5SO_2NH_2 + 3\,HNO_2 = (C_6H_5SO_2)_2NOH + 2\,N_2O + 3\,H_2O.$$

Benzolsulfamidnatrium und Diazobenzolchlorid liefern das *Benzolsulfodiazobenzolamid*, $C_6H_5SO_2NH.N:N.C_6H_5$, Schmelzp. 102° unter Zersetzung. Hellgelbe Nädelchen; kaum löslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in verdünnter kalter Natronlauge. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure entsteht Benzolsulfamid, Phenol, Stickstoff und harzige Producte. — *Benzolsulfonitramid*, $C_6H_5SO_2NH.NO_2$, wird mit Zinnchlorür oder Zinnstaub stets unter Abspaltung von Ammoniak zu Benzolsulfamid reducirt. Werden aber 20 g des Kalisalzes, $C_6H_5SO_2NKNO_2$, mit 20 g Zinkstaub verrieben, in 200 ccm Wasser suspendirt, im Verlauf einer halben Stunde portionsweise 10 ccm Eisessig unter Kühlung zugefügt, so wird nach Verlauf von zwei Stunden, während welcher man öfter umschüttelt, nach dem Abfiltriren des zinkhaltigen Niederschlages beim starken Ansäuern mit Salzsäure nach einiger Zeit eine geringe Menge der Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ ausgefällt. Wird das salzsaure Filtrat mit etwas Benzaldehyd geschüttelt, so entsteht alsbald ein krystallinischer, meist gelblich gefärbter Niederschlag, die *Benzalverbindung des Benzolsulfohydrazins*, $C_6H_5SO_2NH.N:CHC_6H_5$ (Schmelzp. 110°), löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, kaum löslich in Wasser. Das freie Benzolsulfohydrazin konnte nicht dargestellt werden, vielmehr tritt beim Zerlegen der Benzalverbindung mit Säuren neben

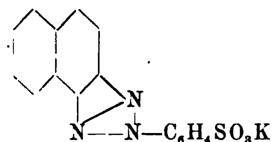
[1]) Patentbl. 15, 760. — [2]) Ber. 27, 598—602.

Benzaldehyd stets Phenylmercaptan auf, dessen Entstehung durch Reduction des $SO_2$-Restes mittelst der Hydrazingruppe erklärt wird. Die Ausbeute an der Benzalverbindung des Benzolsulfohydrazins ist recht gering, da die Hauptproducte der Reduction Benzolsulfamid, Ammoniak und Benzolsulfinsäure sind. — *Dibenzolsulfonhydrazin* kann durch allmähliches Vermengen von etwas mehr als der berechneten Mengen Benzolsulfonchlorid mit einer gekühlten Mischung von Hydrazinsulfatlösung und concentrirter Kalilauge, Umschütteln, Lösen der Reactionsmasse in Wasser, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Eisessig gewonnen werden. Weifse Nadeln; Schmelzp. 245° unter Zersetzung. In Wasser kaum, in Alkohol schwer löslich, in heifsem Eisessig leicht löslich. Mit Kalilauge entsteht ein gelbes Salz des Dibenzolsulfonhydrazins, das in überschüssiger Kalilauge schwer löslich ist. *Btz.*

Otto N. Witt und Georg Schmitt. Ueber naphtylirte Benzolsulfamide und Toluolsulfamide[1]. — Naphtylirte Sulfamide werden erhalten, wenn man Benzol- oder Toluolsulfonchlorid und α- oder β-Naphtylamin bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf einander einwirken läfst, die Masse nach beendeter Reaction mit Wasser extrahirt und den getrockneten Rückstand sodann mit Alkohol auszieht. — *α-Naphtylbenzolsulfamid*, $\alpha\text{-}C_{10}H_7NH.SO_2C_6H_5$; Schmelzp. 166 bis 187°; weifse, seideglänzende Nadeln. *β-Naphtylbenzolsulfamid*, $\beta\text{-}C_{10}H_7NH.SO_2C_6H_5$; Schmelzp. 102 bis 103°, kurze, dicke, meist rosa gefärbte Nadeln. *α-Naphtyltoluol-p-sulfamid*, $\alpha\text{-}C_{10}H_7NH.SO_2C_7H_7$; Schmelzp. 157°, durchsichtige Prismen. *β-Naphtyltoluol-p-sulfamid*, $\beta\text{-}C_{10}H_7NH.SO_2C_7H_7$; Schmelzp. 133°, Nadeln und Blättchen. In Bezug auf ihr Verhalten gegen Alkalien (leicht löslich), Ammoniak und Alkalicarbonate (wenig löslich) stehen diese Verbindungen den Naphtolen aufserordentlich nahe. Demgemäfs liefern diese Körper auch mit Diazoverbindungen Farbstoffe. *α-Naphtyltoluol-p-sulfamid* und Diazobenzolchlorid ergab einen aus Alkohol in orangerothen Nadeln krystallisirenden Farbstoff (Schmelzp. 201°), $C_{23}H_{19}N_3SO_2$, dessen Constitution dadurch ermittelt wurde, dafs er sich identisch mit dem aus Toluol-p-sulfochlorid und Anilinazo-α-naphtylamin dargestellten erwies. Ebenso wurden mittelst Diazobenzolsulfonsäure und diazotirter Naphthionsäure Farbstoffe erhalten, welche Wolle aus saurem Bade gelb färben. — *β-Naphtyltoluol-p-sulfamid* liefert mit Diazobenzolchlorid einen in granatrothen, diamant-

[1] Ber. 27, 2370—2377.

glänzenden Prismen krystallisirenden Farbstoff, $C_{28}H_{19}N_3SO_2$, Schmelzp. 187°, der sich im Gegensatze zu der α-Verbindung in verdünnter Kalilauge nicht löst. Aus Diazoderivaten aromatischer Amidosulfonsäuren und β-Naphtyltoluol-p-sulfamid lassen sich nur unter besonderen Vorsichtsmafsregeln Farbstoffe gewinnen. Diazotirte *Sulfanilsäure* ergab einen Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade glänzend scharlachroth färbt. Die aus β-Naphtylamin-β- und α-sulfonsäure (sogenannte *Brönner'sche* und *Badische* Säure) erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade bräunlichroth. Durch die beschriebenen Beobachtungen wird die Zahl der auxochromen Gruppen um eine weitere, die Sulfamidgruppe, vermehrt; es ist bemerkenswerth, dafs der Rest einer aromatischen Sulfosäure nicht, wie dies die Acetylgruppe und andere Säureradicale bewirken, die Farbstoffnatur der Verbindungen aufhebt. Die vom β-Naphtylamin sich ableitenden durch Diazosulfonsäuren erhaltenen Farbstoffe waren stets von *farblosen Verbindungen* als Nebenproducten begleitet. Das mit Sulfanilsäure erhaltene Product bildet ein Kaliumsalz, $C_{16}H_{10}N_3SO_3K$, perlglänzende, weifse, bisweilen rosenrothe Blättchen. Derselbe Körper entsteht durch Oxydation des daneben entstandenen Azofarbstoffes mittelst Ferricyankalium und erweist sich als das Kaliumsalz der *Sulfosäure* des *symmetrischen Phenylazimidonaphtalins*, welches sich durch Abspaltung des ursprünglich in das β-Naphtylamin eingeführten Sulfonsäurerestes gebildet hat:




Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure wurde der Körper in das von Zincke beschriebene *Phenylazimidonaphtalin*, Schmelzp. 105 bis 107°, übergeführt. Die aus der *Brönner'schen* und *Badischen* Säure erhaltenen farblosen Verbindungen charakterisiren sich als Kaliumsalze zweier isomeren Sulfonsäuren des symmetrischen β-Naphtylazimidonaphtalins. *Btz.*

J. H. Kastle und Herbert H. Hill. Ueber die Einwirkung von Benzolsulfonsäure auf Kaliumjodid. — Eine neue Classe organischer Perjodide[1]). — Ein Gemisch von Benzolsulfonsäure und Kaliumjodidlösung färbte sich beim Erwärmen schnell dunkel

[1]) Amer. Chem. J. 16, 116—122.

und schied nach dem Erkalten bei zweimonatlichem Stehen dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle aus. Die Analyse ergab leidlich stimmende Werthe für die Formel $(C_6H_5SO_3K)_5KJ.J_5$; demnach wäre die Verbindung als *Kaliumbenzolsulfoperjodid* aufzufassen. Die Bildung ist so zu erklären, dafs zunächst durch die oxydirende Wirkung der Benzolsulfonsäure aus dem Kaliumjodid Jod freigemacht wird und dieses sich an die Doppelverbindung von Jodkalium und dem Kaliumsalz der Benzolsulfonsäure anlagert. Diese Ansicht fand darin ihre Stütze, dafs es gelang, dieselben Krystalle durch Vermischen ganz concentrirter Lösungen der berechneten Mengen Kaliumjodid, Jod und Kaliumsalz der Benzolsulfonsäure zu erhalten. Die Krystalle verlieren an der Luft bald Jod und büfsen an Glanz ein. In analoger Weise wurde das *Natriumsalz*, $(C_6H_5SO_3Na)_5NaJ.J_4$, und das *Baryumsalz*, $[(C_6H_5SO_3)_2Ba]_5BaJ_2.J_{10}$, dargestellt. *Btz.*

Walter Jones. Reductionsproduct des o-Sulfonbenzoësäurechlorids[1]. — Phtalylchlorid liefert mit Natriumhydrosulfid das Thioanhydrid der Phtalsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CS}{CO}>O$. Läfst man analog das Chlorid der Sulfobenzoësäure auf Natriumhydrosulfid einwirken, so erhält man nicht ein entsprechendes Thioanhydrid, sondern einen Körper von der Formel $C_7H_6SO_3$. Das Natriumhydrosulfid wirkt hier lediglich als Reductionsmittel, was auch daraus hervorgeht, dafs mittelst nascirenden Wasserstoffs dieselbe Verbindung erhalten wird. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 287 bis 289°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er addirt weder Alkalisulfite noch Ammoniak, von den beiden in Betracht kommenden Formeln $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{SO_2}>O$ und $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{SO_2H}$. wird also die zweite, die Aldehydformel, zu verwerfen und die erste als den Eigenschaften der Verbindung am besten entsprechend anzusehen sein. *Btz.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von m-Nitro- und m-Amido-p-benzoldisulfosäure. D. R.-P. Nr. 77192[2]. — Wird die m-Nitro-p-chlorbenzolsulfosäure mit Natriumsulfit behandelt, so entsteht die *m-Nitro-p-benzoldizulfosäure*, die durch Reduction glatt in die *m-Amidobenzoldisulfosäure* übergeht. Das saure Natriumsalz der letzteren Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, kurzen Nadeln. *Sd.*

---

[1] Amer. Chem. J. 16, 366—369. — [2] Patentbl. 15, 848.

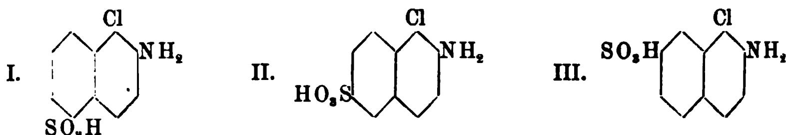
F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Reinigung von rohem Toluolsulfonamid. D. R.-P. Nr. 76 881 [1]). — *Toluolsulfonamide* lösen sich in Alkalien leicht auf. Bei der Abscheidung aus solchen Lösungen mit Säuren fällt zuerst die o-Verbindung und dann erst die p-Verbindung. Man kann auch das Gemenge der Sulfonamide mit ungenügenden Mengen Alkali behandeln, wodurch nur das p-Toluolsulfamid gelöst wird. — Nach einem späteren Patente Nr. 77 435 [2]) kann die Trennung der Toluolsulfamide auch durch fractionirte Krystallisation der Alkaliverbindungen vorgenommen werden; die Alkalisalze der o-Verbindung sind schwerer löslich als jene der p-Verbindung. *Sd.*

W. A. Tilden und H. E. Armstrong. Die Untersuchung isomerer Naphtalinderivate [3]). — Verfasser haben früher schon die Aufmerksamkeit auf das die Substitution in der Naphtalinreihe beherrschende *Alphagesetz* gelenkt. Neuerdings hat Cleve [4]) durch seine Untersuchungen über das Verhalten der Chloride der *Chlornaphtalinsulfosäuren* bei der Nitrirung weitere wichtige Beiträge zur Kenntnifs dieser Gesetzmäfsigkeit geliefert. Aus seinen Ergebnissen, welche Verfasser in einer tabellarischen Uebersicht zusammengestellt haben, geht hervor, dafs bei den α-Chlorsäuren die Nitrogruppe stets in die entgegengesetzte α-Stellung tritt; nur in zwei Fällen wurden β-Derivate erhalten. Bei den β-Chlorsäuren nimmt die Nitrogruppe die dem β-Chloratom benachbarte α-Stellung ein. Diese bei der Nitrirung erhaltenen Resultate sind von denen der Sulfonirung gänzlich verschieden; jedoch ist es kaum zweifelhaft, dafs die Bildung von β-Sulfosäuren auf Umlagerungen zurückzuführen ist. Man nimmt gewöhnlich an, dafs, wenn die Sulfonirung bei hoher Temperatur und bei einem Ueberschufs von Säure erfolgt, α-Sulfogruppen abgespalten werden, und Sulfonirung in β-Stellung erfolgt. Armstrong und Wynne haben jedoch eine directe Sulfonirung in β-Stellung nicht zu beobachten vermocht und neigen der Ansicht zu, dafs die Bildung von β-Derivaten entweder die Folge einer isomeren Umlagerung oder wahrscheinlicher einer Polysulfonirung und nachheriger Hydrolyse ist. Dasselbe findet wahrscheinlich auch bei der Bildung der *β-Naphtalinsulfosäure* statt. Nach früheren Beobachtungen können zwei Sulfogruppen in den Naphtalinkern weder in benachbarte, noch in p-, noch in peri-Stellung eintreten. Von den folgenden

---

[1]) Patentbl. 15, 847. — [2]) Daselbst, S. 884. — [3]) Chem. News 69, 75—78. — [4]) JB. f. 1891, S. 2065 ff.; f. 1892, S. 2085 ff.

drei durch Sulfurirung von salzsaurem *α*-Chlor-*β*-naphtylamin erhaltenen Sulfosäuren




können II und III aus I erhalten werden, jedoch nicht III aus II und umgekehrt. Bei der Bildung der Säuren II und III treten stets Chlornaphtylamindisulfosäuren als Nebenproducte auf. Ein weiterer hierher gehöriger Fall ist die Bildung von *α-Naphtylamin-β-sulfosäure* aus *Naphtionsäure* durch Erhitzen des Natriumsalzes der letzteren auf etwa 200°. Verfasser nehmen an, daſs zunächst eine Disulfosäure mit der zweiten Sulfogruppe in o-Stellung zur Amidogruppe entsteht, aus welcher dann die Sulfogruppe in p-Stellung durch Hydrolyse abgespalten wird. Die Disulfosäure kann entweder durch unmittelbares Zusammenwirken zweier Moleküle der Monosulfosäure oder durch Einwirkung von saurem Sulfat gebildet werden, welches durch Einwirkung von unvermeidlichen Spuren Wasser in dem Salz entsteht. Conrad und Fischer haben thatsächlich beobachtet, daſs durch Erhitzen von wasserhaltigem *1-2-4-α-naphtoldisulfosaurem Kalium* das *o-Monosulfonat* entsteht. Wichtige Ergebnisse wurden ferner bei der Einwirkung von *Brom auf β-Naphtolderivate* erhalten. Wird eine wässerige Lösung von 2-2′-*β*-naphtolsulfosaurem Kalium mit einem groſsen Ueberschuſs von Brom behandelt, so entsteht *bromhydroxynaphtochinonsulfosaures Kalium* neben einer geringen Menge *Dibromhydroxynaphtochinon*; wird eine wässerige Lösung dieses Naphtochinonsulfonats mit Brom erwärmt, so wird es zu einer gebromten Sulfophtalsäure oxydirt; offenbar hat im ersteren Falle die Gegenwart des überschüssigen Bromwasserstoffs das Brom an seiner oxydirenden Wirkung behindert. Es ist leicht, ein Monobromsulfonat und das Chinonsulfonat durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Schäffer'schem Salz zu gewinnen, indessen schwierig, die intermediär entstehenden Di- und Tribromsulfonate zu isoliren. Suspendirt man das Salz dagegen in Salzsäure, so wird es gänzlich in Tribromsulfonat umgewandelt und die Bildung des Chinonsulfonats vermieden. *2-3′-β-Naphtolsulfosäure* wird, in Salzsäure gelöst, durch einen bloſsen Ueberschuſs von Brom in *Tetrabrom-β-naphtol* umgewandelt. Da man bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf *β*-Naphtol ein nur schwierig zu trennendes Gemisch des Tri- und Tetrabromderivates

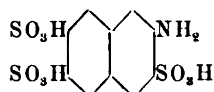
erhält, so empfiehlt sich die obige Methode zur Darstellung von reinem Tetabrom-β-naphtol. Die Leichtigkeit, mit welcher Brom bei Gegenwart von Salzsäure die Sulfogruppe aus der Säure, nicht aber aus dem Salz zu verdrängen vermag, ist beachtenswerth. *Kp.*

O. Dressel und R. Kothe. Ueber einige Sulfurirungen in der Naphtalinreihe [Ausnahmen von der Armstrong'schen Sulfirungsregel] [1]). — Die beiden Abhandlungen enthalten die Ergebnisse der sehr eingehenden Untersuchungen, welche die Verfasser über die Sulfirungsproducte der der „F-säure-Reihe" angehörenden β-Naphtylaminsulfosäuren und β-Naphtolsulfosäuren ausgeführt haben. Von den Resultaten kann nachstehend nur das Wichtigste angeführt, wegen der Einzelheiten mufs auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Aus den Untersuchungen kann der Schlufs gezogen werden, dafs die von Armstrong und Wynne [2]) aufgestellte Regel, nach welcher eine neu eintretende Sulfogruppe nicht in o-, peri- und p-Stellung zu einer bereits vorhandenen treten soll, nicht die allgemeine Gültigkeit hat, welche ihr bis jetzt zugeschrieben wurde. — Bei der Sulfirung der *2-Naphtylamin-7-sulfosäure* mit kalter, rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt entstehen drei Disulfosäuren: die *2-Naphtylamin-1-7-disulfosäure*, die *2-Naphtylamin-4,7-disulfosäure* [3]) und die *2-Naphtylamin-5,7-disulfosäure* [4]), von denen die beiden letzten in der von der 2-Naphtylamin-1,7-disulfosäure abgesaugten Mutterlauge enthalten sind. — Die Sulfirung der *2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure* [5]) mit rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt bei einer Wasserbadhitze nicht übersteigenden Temperatur (80°) führt zu der *2-Naphtylamin-1-3-7-trisulfosäure*, deren *saures Natriumsalz*, $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Blättern krystallisirt. Wird die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung der Trisulfosäure längere Zeit zum Kochen erhitzt, so wird die Säure quantitativ in die *2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure* zurückverwandelt, eine Umlagerung hat also bei dem Sulfirungsprocefs nicht stattgefunden. Ganz allgemein sind alle diejenigen β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in der 1-Stellung enthalten, gegen verdünnte Mineralsäuren in der Hitze unbeständig. Bei längerem Erhitzen der 2-Naphtylamin-3,7-disulfosäure mit

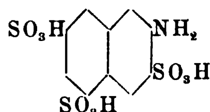
---

[1]) Ber. 27, 1193—1210; 2137—2154. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1890, S. 130; JB. f. 1892, S. 1079, vgl. auch JB. f. 1887, S. 1888. — [3]) JB. f. 1890, S. 1990; Armstrong u. Wynne, Proc. Chem. Soc. 1891, S. 28. — [4]) Armstrong u. Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890, S. 11. — [5]) Daselbst, S. 127.

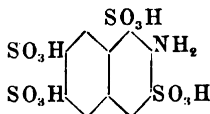
vier Theilen 40 proc. rauchender Schwefelsäure auf 130° entstehen zwei neue Naphtylamintrisulfosäuren und eine Naphtylamintetrasulfosäure, welche sich secundär aus einer der Trisulfosäuren gebildet hat. Es sind dies die *2-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure*,




deren *saures Natriumsalz*, $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, aus heifsem Wasser in seideglänzendem, feinen, langen Nadeln krystallisirt, und die *2-Naphtylamin-3-5-7-trisulfosäure*,

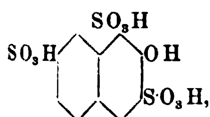



welche sich in der Mutterlauge der vorerwähnten Trisulfosäure befindet. Das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na)_2$, dieser Säure krystallisirt in undeutlichen Nädelchen, das *neutrale Natriumsalz*, $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_3 + 5^1/_2 H_2O$, derselben scheidet sich aus verdünntem, heifsem Alkohol in schönen, radial gruppirten, gelblichen Nadeln aus. In dem auf 130° erhitzten Sulfirungsgemisch ist aufserdem die *2-Naphtylamin-1-3-6-7-tetrasulfosäure*,

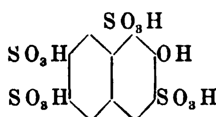



enthalten, welche secundär aus der 2-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure entsteht und am besten hergestellt wird, indem man 2-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure zwei Tage lang mit überschüssiger stark rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 130° erhitzt. Charakteristisch für die Tetrasulfosäure ist ihr *neutrales Baryumsalz*, $C_{10}H_3(NH_2)(SO_3)_4Ba_2 + 6H_2O$, auch in heifsem Wasser sehr schwer lösliche, wetzsteinförmige, mikroskopische Kryställchen. — Die Bildung der 2-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure ist der erste sicher nachgewiesene Fall, der gegen die Armstrong-Wynne'sche Sulfirungsregel verstöfst. Bei Gegenwart von viel überschüssigem Schwefelsäureanhydrid spaltet die 2-Naphtylamin-1-3-7-trisulfosäure ihre 1-Sulfogruppe quantitativ wieder ab und sulfirt sich dafür an zwei anderen Stellen. — Beim Sulfiren der *2-Naphtol-7-sulfosäure* entstehen je nach dem angewandten Sulfirungsmittel und der Temperatur vier verschiedene Producte: 1. *2-Naphtol-*

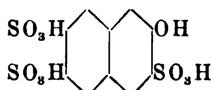
*3-7-disulfosäure*[1]), 2. *2-Naphtol-1-7-disulfosäure*, 3. *2-Naphtol-1-3-7-trisulfosäure* und 4. *2-Naphtol-1-3-6-7-tetrasulfosäure*, aus der sich weiter die *2-Naphtol-3-6-7-trisulfosäure* gewinnen läſst. Die *2-Naphtol-1,7-disulfosäure* bildet sich, wenn 2-naphtol-7-sulfosaures Natrium (1 Thl.) unter Kühlung mit Eiswasser in Schwefelsäurechlorhydrin (3 Thle.) eingetragen wird. — Bei mehrstündigem Erhitzen von 2-naphtol-7-sulfosaurem Natrium (1 Thl.) mit 25 proc. rauchender Schwefelsäure (3 Thln.) auf 80 bis 90° entsteht nur die *2-Naphtol-1-3-7-trisulfosäure*,




welche, bei höherer Temperatur weiter sulfirt, in die *2-Naphtol-1-3-6-7-tetrasulfosäure*,




übergeht. Letztere Säure läſst sich auch aus 2-naphtol-7-sulfosaurem Natrium direct gewinnen, wenn 1 Thl. dieses Salzes in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Mischung auf 120 bis 130° erwärmt und etwa acht Stunden auf dieser Temperatur erhalten wird. — In der Bildung der Naphtol- und Naphtylamintetrasulfosäure ist die Sulfirung eines Naphtol- oder Naphtylaminderivates bis zu einer Tetrasulfosäüre zum ersten Male beobachtet worden. — Wird das Natriumsalz der 2-Naphtol-1-3-6-7-tetrasulfosäure (1 Thl.) mit 10 proc. Salzsäure (10 Thln.) etwa ein bis zwei Stunden am Rückfluſskühler gekocht, so entsteht das Natriumsalz der *2-Naphtol-3-6-7-trisulfosäure*,



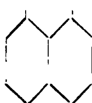

welches durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser gereinigt werden kann. Das charakteristische Baryumsalz dieser Trisulfosäure ist schwer löslich und gallertartig, selbst stark verdünnte heiſse Lösungen desselben erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. — Die theoretisch wichtigen Resultate vorstehender Versuche sind folgende: 1. Der von Armstrong und Wynne aufgestellten Sulfirungsregel darf nunmehr keine allgemeine Gültigkeit mehr zugeschrieben werden. 2. Auch bei Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid sind — bei höherer Temperatur — Wanderungen von Sulfogruppen im Naphtalinkern möglich. 3. Die 2-Amidogruppe kann unter Umständen eine

---

[1]) JB. f. 1887, S. 1894; Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890, S. 127.

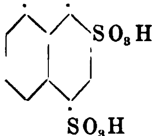
Sulfogruppe auch in die 4-Stellung dirigiren. 4. Alle β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in α-Orthostellung zur Oxy- oder Amidogruppe enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie diese Sulfogruppe schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wieder abspalten, eine Reaction, welche bei den Naphtolsulfosäuren meist leichter erfolgt, als bei den Naphtylaminsulfosäuren. — Wenn α-Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in peri-Stellung zur Amidogruppe enthalten, weiter sulfirt werden, so verlieren die entstehenden Producte vollständig die für aromatische Amidosulfosäuren charakteristischen Eigenschaften, die Amidogruppe läfst sich in diesen Körpern nicht mehr nachweisen. Die peri-Sulfogruppe reagirt in diesen Fällen mit der Amidogruppe unter Wasseraustritt und Ringschlufs, es entstehen Abkömmlinge der Verbindung



für welche der Name „*Naphtsultam*“ vorgeschlagen wird, entsprechend der von H. Erdmann [1]) für das Anhydrid der 1-Naphtol-8-sulfosäure eingeführten Bezeichnung: „*Naphtsulton*“. Die Darstellung des Naphtsultams selbst ist bis jetzt noch nicht gelungen. Die Anhydridbildung zwischen Amido- und Sulfogruppe erfolgt nur bei den peri-Derivaten der Naphtylaminsulfosäuren, nicht aber bei Naphtylaminsulfosäuren mit ortho-Stellungen (1,2 und 2,3). — Die *1,8-Naphtsultam-2,4-disulfosäure*,



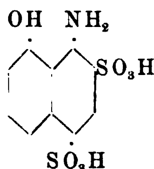




entsteht bei sechs- bis achtstündigem Erwärmen des sauren Natriumsalzes der 1-Naphtylamin-4,8-disulfosäure [2]) (1 Thl.) mit rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt (5 bis 6 Thln.) auf dem Wasserbade. Das *Natriumsalz* dieser Säure, $C_{10}H_4(N.NaSO_2)(SO_3Na)_2 + 8^1/_2 H_2O$, enthält drei Natriumatome, deren eines den Amidwasserstoff ersetzt. Es krystallisirt aus mäfsig

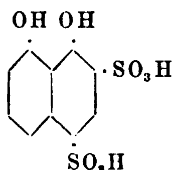
---

[1]) JB. f. 1888, S. 912 (*Naphtosulton*). — [2]) JB. f. 1891, S. 2644 (D. R.-P. Nr. 40571); Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890, S. 126.

verdünntem heifsem Alkohol in prachtvollen, grofsen, gelben Blättern, welche in Wasser sehr leicht, in Aethylalkohol schwer löslich sind und auch in sehr verdünnten Lösungen prachtvoll grün fluoresciren. Beim Ansäuern der heifsen concentrirten Lösung des Trinatriumsalzes mit Salzsäure entsteht ein *saures Natriumsalz* der 1,8-Naphtsultam-2,4-disulfosäure, $C_{10}H_4(NHSO_2)(SO_3Na)_2 + 2H_2O$, welches in schönen, feinen, farblosen Nadeln krystallisirt und stark saure Eigenschaften besitzt. — Wenn naphtsultamdisulfosaures Natrium (1 Thl.) in geschmolzenes Aetznatron (mit etwa 10 Proc. Wasserzusatz) (2 bis 3 Thle.) eingetragen und die Temperatur unter Rühren auf 180 bis 190° gesteigert wird, so wird der Sultamring aufgespalten und die dabei entstehende Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt: es kommt zur Bildung der *1-Amido-8-naphtol-2,4-disulfosäure*,



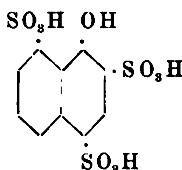

deren *saures Natriumsalz*, $C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)(SO_3Na) + H_2O$, aus mäfsig concentrirter Salzsäure in feinen, weifsen Nädelchen krystallisirt. Dagegen entsteht die *1,8-Dioxynaphtalin-2,4-disulfosäure*,



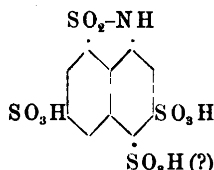

wenn die 1-Amido-8-naphtol-2,4-disulfosäure mit schmelzendem Natron auf eine höhere Temperatur, wie 190°, erhitzt wird oder wenn man 200 g naphtsultamdisulfosaures Natrium mit 400 g Aetznatron und 200 g Wasser sechs Stunden auf 270° erhitzt. Das *basische Natriumsalz* dieser Dioxysäure, $C_{10}H_4(OH)(ONa)(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, bildet schiefwinklige Prismen oder Platten von grünlicher Fluorescenz. Auch bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge wird ein Hydroxylwasserstoff nicht durch Natrium ersetzt. Erhitzt man die Dioxysäure mit 5 Thln. 20 proc. Schwefelsäure im Rohr auf 160°, so entsteht *1,8-Dioxynaphtalin* [1]).

[1]) JB. f. 1888, S. 915 (Erdmann).

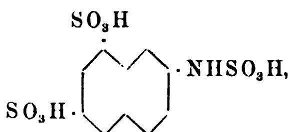
Da die 1-Naphtol-4,8-disulfosäure [1]) beim weiteren Sulfiren in die *1-Naphtol-2-4-8-trisulfosäure* [2]),




übergeht, aus der sich beim Schmelzen mit Natron die oben erwähnte Dioxynaphtalindisulfosäure erhalten läfst, so ist hierdurch die 2- und 4-Stellung der Sulfogruppen in der 1-Amido-8-naphtol-2,4-disulfosäure und der 1,8-Dioxynaphtalin-2,4-disulfosäure bewiesen. — Zur Gewinnung der *1,8-Naphtsultamtrisulfosäure*,



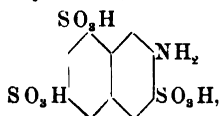

wird das saure Natriumsalz der *1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure* (1 Thl.) in rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt (5 bis 6 Thle.) eingetragen und acht bis zehn Stunden auf 70 bis 80° erwärmt. Durch Erhitzen mit Alkalien, sowie durch Kochen mit Säuren wird die eine Sulfogruppe aus der Naphtsultamtrisulfosäure abgespalten. Durch die Einwirkung von Alkalien entsteht aus der Naphtsultamtrisulfosäure die *1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure*, welche sich auf dieselbe Weise auch aus der *1,8-Naphtsultam-3,6-disulfosäure* erhalten läfst, welche sich beim anderthalb- bis zweistündigen Kochen des sauren Natriumsalzes der Naphtsultamtrisulfosäure (1 Thl.) mit 10 proc. Salzsäure (8 Thln.) bildet. — Bei der Sulfirung von 500 g des sauren Kaliumsalzes der *2-Naphtylamin-6,8-disulfosäure* mit 2 kg rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt bei 80 bis 90° entsteht die *2-Naphtylsulfaminsäure-6,8-disulfosäure*,




---

[1]) D. R.-P. Nr. 40571; vgl. JB. f. 1890, S. 1995 f. (Bernthsen). — [2]) Vgl. H. Koch, JB. f. 1891, S. 2657.

wobei eine Sulfongruppe in die Amidogruppe unter Bildung eines Derivates der $\beta$-Naphtylsulfaminsäure eintritt. Das *Baryumsalz* der Säure, $[C_{10}H_5(SO_3)_2(NHSO_3)]_2Ba_3 + 10H_2O$, krystallisirt aus siedendem, ammoniakhaltigem Wasser in schwer löslichen, orangegelben Nädelchen, das *Kaliumsalz* enthält 1 Mol. Wasser und scheidet sich aus verdünntem Alkohol in prächtigen, orangerothen, glänzenden Nadeln aus. Wird nach der Bildung der $\beta$-Naphtylsulfaminsäuredisulfosäure die Temperatur der Sulfirungsmasse auf 120 bis 130° gesteigert, so tritt trotz der Gegenwart des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids eine Wanderung der Sulfogruppe aus der Amidogruppe in den Kern ein, es bildet sich die *2-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure*,




deren *saures Kaliumsalz*, $C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)(SO_3K)_2 + 1^1/_2H_2O$, aus Wasser in schönen, glänzenden, weifsen Nadeln krystallisirt. Verdünnte Lösungen des Salzes fluoresciren intensiv himmelblau. Die Umlagerung der Sulfaminsäure verläuft ganz einheitlich, da eine isomere Säure aus dem Sulfirungsgemisch nicht gewonnen werden konnte. *Se.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1,\beta_3$- und $\alpha_1,\beta_4$-Chlornaphtalinsulfosäure. D. R.-P. Nr. 76396 [1]). — Wird $\alpha$-Chlornaphtalin (1 Thl.) mit Schwefelsäure von 66° Bé. (1 bis $1^1/_2$ Thle.) auf 160 bis 170° erwärmt, so entsteht ein Gemenge von $\alpha_1,\beta_3$- und $\alpha_1,\beta_4$-*Chlornaphtalinsulfosäure.* Die Säuren lassen sich durch fractionirte Krystallisation der Kalisalze trennen. *Sd.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-Chlornaphtalin-$\alpha_2,\beta_1,\beta_4$-trisulfosäure aus $\alpha$-Chlornaphtalin oder $\alpha_1,\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure. D. R.-P. Nr. 76230 [2]). — Die $\alpha$-*Chlornaphtalintrisulfosäure* entsteht durch Erhitzen von $\alpha$-Chlornaphtalin mit 5 Thln. 45 proc. rauchender Schwefelsäure auf 80° oder von $\alpha_1,\alpha_2$-chlornaphtalinsulfosaurem Natron mit 5 Thln. 20 proc. rauchender Schwefelsäure auf 170°. Das Natronsalz der neuen Säure krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von Anthracensulfosäure aus Anthracen. D. R.-P. Nr. 72226 [3]). — *Die*

---

[1]) Patentbl. 15, 721. — [2]) Daselbst, S. 685. — [3]) Daselbst, S. 25; siehe auch S. 680, D. R.-P. Nr. 76280.

*Anthracenmonosulfosäure* entsteht beim Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure von unter 66° Bé. gelegener Concentration bei Temperaturen über 100°. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Anthracensulfosäuren. D. R.-P. Nr. 77311 [1]). — Anthracen wird in fein vertheiltem Zustande mit Alkalibisulfaten auf 140 bis 150° erhitzt. Man erhält so ein Gemenge von *Anthracenmono-* und *β-disulfosäure.* *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung einer bei der Oxydation Anthrachinon-β-disulfosäure liefernden Anthracendisulfosäure. D. R.-P. Nr. 73961 [2]). — Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 72226 erhält man neben der Anthracenmonosulfosäure noch verschiedene Disulfosäuren, von welchen eine die Anthracen-γ-disulfosäure ist, eine zweite neue Disulfosäure jedoch bei der Oxydation die *Anthrachinon-β-disulfosäure* liefert. Beide Säuren lassen sich durch ihre Baryumsalze trennen. *Sd.*

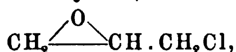
Robert Otto. Beiträge zur Kenntnifs ungesättigter Sulfone. Ueber Allylphenylsulfon und Allyl-p-tolylsulfon [3]). — Als ungesättigte Sulfone definirt der Verfasser Verbindungen des Radicals $SO_2$ mit Resten ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Weder durch Oxydation von Allylsulfid, noch von Thiophenyl- oder Thioäthylverbindungen der Crotonsäure, noch schliefslich durch Behandeln von β-Aethylsulfoncrotonsäure mit Kalilauge war es möglich, zu ungesättigten Sulfonen zu gelangen. Dagegen glückte es, Allylsulfone zu erhalten durch längeres Erhitzen äquimolekularer Mengen von benzolsulfinsaurem bezw. p-toluolsulfinsaurem Natrium mit den Halogenverbindungen (Bromid) des Allyls in alkoholischer Lösung. Die Untersuchung dieser Verbindungen führte Oscar Schaffair durch. — *Allylphenylsulfon*, geruchloses, gelbliches Oel, löslich in Alkohol, Aether, Benzol; schwerer als Wasser und unlöslich in diesem. — *Allyl-p-tolylsulfon*, löslich in Alkohol, Benzol, Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Krystallsystem monosymmetrisch. $a:b:c = 1{,}6955:1:0{,}6671_3$ $\beta = 84^0 51'$.

| | |
|---|---|
| (100):(001) = 84° 51′ | Beob. Formen |
| (100):(110) = 59° 22′ | {001}, {100}, {110}, {210}, {011}. |
| (001):(011) = 33° 36′ | Opt. Axenebene normal zu {010}. |

Die erste Mittellinie liegt im spitzen Winkel β (Brugnatelli). I. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali trat Verseifung der

[1]) Patentbl. 15, 870. — [2]) Daselbst, S. 322. — [3]) Ann. Chem. 283, 181—208.

Sulfone zu Allylalkohol und Sulfinsäuresalz ein: $C_3H_5SO_2C_7H_7 + KOH = C_3H_6O + KSO_2C_7H_7$. — II. Nascirender Wasserstoff (Zn + HCl) reducirt zu Mercaptan. Allyltolylsulfon wurde zu p-Thiokresol reducirt. — III. Durch Bromiren werden glatt die *Bromide* $CH_2Br.CHBrCH_2SO_2C_6H_5$ (Schmelzp. 80°) bezw. $CH_2Br.CHBr.CH_2SO_2C_7H_7$ (Schmelzp. 81 bis 82°) gebildet. — IV. Durch tagelanges Verseifen des *Dibromallylphenylsulfons* mit Wasser im geschlossenen Rohr bei 110° wurde das *Phenylsulfon-α-propylenglycol*, $CH_2OH.CHOH.CH_2SO_2C_6H_5$ (Schmelzp. 135 bis 136°, lange glänzende Nadeln, in heifsem Wasser, Alkohol, Benzol löslich), gewonnen, dessen Benzoylverbindung $CH_2O(C_7H_5O)CHO(C_7H_5O).CH_2SO_2C_6H_5$ (Schmelzp. 86 bis 87°) mittelst Benzoylchlorid erhalten werden kann. Dieselbe Verbindung wird auch direct aus Silberbenzoat und dem Dibromid gebildet. — V. Aus α-Dichlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium wurde das bereits bekannte [1]) *Diphenylsulfonsubstitut* des *Isopropylalkohols*, $CH_2(SO_2C_6H_5).CHOH.CH_2(SO_2C_6H_5)$, dargestellt. Ausbeute gering. — VI. Alkoholisches Kali spaltet das Dibromallylphenylsulfon in Propargylalkohol und sulfinsaures Salz: $CH_2Br.CHBr.CH_2SO_2C_6H_5 + 3KOH = CH{\equiv}C{-}CH_2OH + KSO_2C_6H_5 + 2KBr + 2H_2O$. — VII. Behandeln der Dibromide mit molekularem Silber ergab keine fafsbaren Resultate. — VIII. 1 Mol. Dibromallylphenylsulfon mit 2 Mol. benzolsulfinsaurem Natrium condensirt lieferte aufser *Allyltriphenylsulfon*, $C_3H_5(SO_2C_6H_5)_3$ (Schmelzp. 226°), als Hauptproduct neben Benzolsulfinsäure *Propylendiphenylsulfon*, $CH_3.CH(SO_2C_6H_5).CH_2(SO_2C_6H_5)$, das mit einem aus Propylendibromid und sulfinsaurem Salz erhaltenen Product (Schmelzp. 116°) stereoisomer ist. Eine Umwandlung der Isomeren in einander gelang nicht. Analog lieferte das Dibromallyltolylsulfon *Allyltritolylsulfon*, $C_3H_5(SO_2C_7H_7)_3$ (Schmelzp. 193 bis 194°) und ein *Propylenditolylsulfon*, $CH_3.CH(SO_2C_7H_7).CH_2(SO_2C_7H_7)$ (Schmelzp. 147° bis 148°). — IX. Die vier zuletzt genannten Körper, Tritolyl- bezw. Triphenylsulfon, sowie das Propylenditolyl- bezw. -diphenylsulfon, können auch direct aus Tribromallyl und den sulfinsauren Salzen gewonnen werden. — X. *Allyltriphenylsulfon* (Schmelzp. 226°) kann auch aus Dibromallylphenylsulfon und Natriumthiophenol durch Oxydation des entstandenen Sulfidsulfons, $CH_2(SC_6H_5).CH(SC_6H_5).CH_2SO_2C_6H_5$, mittelst Permanganat dargestellt werden. — XI. Schliefslich gelang es, aus Epichlorhydrin,



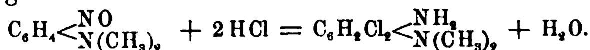

[1]) JB. f. 1890, S. 1365.

und Natriumthiophenol das Dithiophenylpropylchlorid, $CH_2(SC_6H_5)CH(SC_6H_5).CH_2Cl$, aus diesem mittelst benzolsulfinsaurem Natrium das oben genannte Sulfidsulfon und aus diesem durch Oxydation Allyltriphenylsulfon zu gewinnen. *Btz.*

Luigi Brugnatelli. Krystallform einiger neuen aromatischen Sulfone der Buttersäure[1]). — Es werden die krystallographischen Eigenschaften der *α-Phenylsulfonbuttersäure*, $CH_3.CH_2.CH(SO_2C_6H_5)COOH$, und ihres *Aethylesters*, der *α-Phenylsulfonisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)COOH$, und ihres *Aethylesters* und des *α-p-Tolylsulfonisobuttersäureäthylesters*, $(CH_3)_2C(SO_2C_7H_7)COOC_2H_5$, beschrieben, welche R. Otto dargestellt hatte. Ueber die zahlreichen Messungen vgl. das Original. *Btz.*

L. Zorn und H. Brunel. Ueber die Constitution aromatischer Sulfone[2]). — Die Verfasser suchen die Frage, in welche Stellung eine Sulfongruppe in einen disubstituirten Benzolkern tritt, dadurch zu lösen, dafs sie untersuchen, von welchen methylsubstituirten Benzolen Sulfone gebildet werden. Um die Möglichkeit einer Umlagerung der Substituenten während der Reaction, wie sie bei der Synthese mittelst Kohlenwasserstoff, Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid gegeben ist, auszuschliefsen, wurde so verfahren, dafs die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in den gekühlten Kohlenwasserstoff geleitet wurden. Auf diese Weise wurde das *Sulfon des p-Xylols* erhalten, das bereits Poehl und Eberhard mittelst der Aluminiumchloridsynthese dargestellt hatten. Prismatische Nadeln, Schmelzp. 141 bis 142°, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, schwierig löslich in Petroläther. Ferner das *Sulfon des o-Xylols*, glänzende, leichte Blättchen, Schmelzp. 158 bis 159°, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Aether, Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Aus der Existenz dieser Verbindungen und der Unmöglichkeit, auf gleiche Weise oder mit Hülfe von Aluminiumchlorid das Sulfon des m-Xylols oder Mesitylens darzustellen, „glauben“ die Verfasser „schliefsen zu können, dafs in den aromatischen Sulfonen die $SO_2$-Gruppe in die Metastellung tritt“. *Btz.*

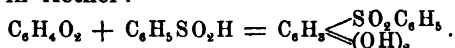
O. Hinsberg. Ueber einige Diphenylsulfonderivate[3]). — Salzsäure wirkt auf Chinone und Nitrosoderivate der aromatischen Reihe gleichzeitig reducirend und chlorirend ein, z. B. nach der Gleichung:



$$C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2} + 2\,HCl = C_6H_2Cl_2<^{NH_2}_{N(CH_3)_2} + H_2O.$$

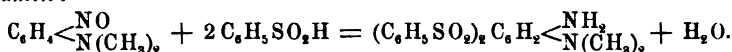
[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 78—82. — [2]) Compt. rend. 119, 1224—1226. — [3]) Ber. 27, 3259—3261.

Analog verhält sich nach den Versuchen des Verfassers Benzolsulfinsäure. Fein gepulvertes *Chinon* verwandelte sich beim Eintragen in wässerige Benzolsulfinsäure in *p-Dioxydiphenylsulfon*, farblose Prismen, mäfsig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether:



$$C_6H_4O_2 + C_6H_5SO_2H = C_6H_3 <^{SO_2C_6H_5}_{(OH)_2}.$$

Durch Oxydation mit Pyrochromat entsteht daraus das *Chinon*, $C_6H_3O_2SO_2C_6H_5$, Schmelzp. 196° (uncorr.), durch Benzoylirung die *Verbindung* $C_6H_5SO_2C_6H_3(OCOC_6H_5)_2$, farblose Nadeln, die, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, bei 186° schmelzen. — *Nitrosodimethylanilin* liefert mit Benzolsulfinsäure bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure *Dibenzoldisulfondimethyl-p-phenylendiamin*:



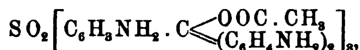
$$C_6H_4 <^{NO}_{N(CH_3)_2} + 2\,C_6H_5SO_2H = (C_6H_5SO_2)_2C_6H_2 <^{NH_2}_{N(CH_3)_2} + H_2O.$$

Der Körper bildet intensiv gelbe, haarförmige, in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Eisessig mäfsig lösliche Krystalle vom Schmelzp. 223° (uncorr.), mit Mineralsäuren farblose Salze, mit Essigsäureanhydrid eine bei 252° schmelzende Acetylverbindung.
*Btz.*

P. Genvresse. Ueber aromatische Sulfone [1]). — *Sulfon des Diphenylmethans*, $SO_2(C_6H_4.CH_2C_6H_5)_2$, aus dem Sulfon des Benzylbromids, $SO_2(C_6H_4CH_2Br)_2$, und Benzol mittelst Aluminiumchlorid. Schmelzp. 162°. Farblose, durchscheinende Krystalle, welche langsam weifs und an der Luft gelblich werden. Aus dem Sulfon des Benzylbromids konnte mit Bleinitrat nicht, wie erwartet wurde, glatt das Sulfon des Benzaldehyds erhalten werden, vielmehr resultirte ein untrennbares Gemenge der Sulfone des Benzylalkohols und des Benzylaldehyds. Durch Bromiren des auf 170° erwärmten Toluolsulfons konnte indessen das *Sulfon des Benzylidenbromids*, $SO_2(C_6H_4.CHBr_2)_2$, Schmelzp. 137°, zuerst durchscheinende, dann undurchsichtig werdende Krystalle, gewonnen werden, die durch achtstündiges Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° das gesuchte *Sulfon des Benzaldehyds*, $SO_2(C_6H_4CHO)_2.1{,}5\,H_2O$, Schmelzp. 179°, ergaben. Dieser Körper ist wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol und wurde durch die *Bisulfitverbindung*, $SO_2(C_6H_4CHOHSO_3Na)_2.1{,}5H_2O$, charakterisirt. Das *Sulfon des Triphenylmethans*, $SO_2[C_6H_4CH(C_6H_5)_2]_2$, Schmelzp. 68°, durchsichtige Krystalle, die bald weifs werden und sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, etwas löslich in warmem Alkohol

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 501—514.

sind, wird aus dem Sulfon des Benzylidenbromids mittelst Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt und liefert mit Chromsäure und Eisessig oxydirt das *Sulfon des Triphenylcarbinols*, $SO_2[C_6H_4 . C(OH) . (C_6H_5)_2]_2$, Schmelzp. 78°, sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich in warmem Alkohol und Eisessig. Durch Nitrirung beider Körper wurde das *Sulfon des Hexanitrotriphenylmethans*, $SO_2[C_6H_3NO_2 . CH(C_6H_4NO_2)_2]_2$, und des *Hexanitrotriphenylcarbinols*, $SO_2[C_6H_3NO_2 . C . (OH) . (C_6H_4NO_2)_2]_2$, dargestellt. Schmelzp. 100 bis 110°. Beide Körper lassen sich aus Essigsäure umkrystallisiren. Der *Essigester des Sulfons des Pararosanilins*,



$$SO_2\left[C_6H_3NH_2 . C \begin{matrix} OOC . CH_3 \\ (C_6H_4NH_2)_2 \end{matrix}\right]_2,$$

wurde durch Reduction des Hexanitrotriphenylcarbinolsulfons mit Zinkstaub und Essigsäure, wenn auch nicht völlig rein, als grünes Pulver erhalten. Die essigsaure Lösung färbt Baumwolle, Wolle, Seide schwach, aber echt. Eingehendere Reduction mit Zinkstaub führt zum *Sulfon der Leukobase des Pararosanilins*, $SO_2[C_6H_3NH_2 . CH(C_6H_4NH_2)_2]_2$, einem weifsen, beim Erhitzen schwarz werdenden Körper. — *Aethylbenzolsulfon*, $SO_2(C_6H_4C_2H_5)_2$, und *Isopropylbenzolsulfon*, $SO_2(C_6H_4C_3H_7)_2$, sind bereits von Poehl und Eberhard mittelst der Aluminiumchloridsynthese aus Sulfurylchlorid und den Kohlenwasserstoffen dargestellt worden. Verfasser erhielt die gleichen Körper beim Einleiten von Schwefelsäureanhydriddämpfen in die gekühlten Kohlenwasserstoffe neben Sulfonsäuren in einer Ausbeute von 20 bezw. 16 Proc. des angewandten Materials. Die Schmelzpunkte wurden zu 98 bezw. 96° ermittelt. Poehl und Eberhard fanden 102 bezw. 109 bis 110°. *Btz.*

Robert Otto. Zur Kenntnifs der Bildungsweisen und des chemischen Verhaltens des Vinyltriphenylsulfons [Triphenylsulfonäthan] [1]. — Mehrere an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Halogenatome lassen sich nicht durch $RSO_2'$ ersetzen. Demgemäfs bildet sich aus Monochloräthylenchlorid (1, 1, 2-Trichloräthan) (10 g) und benzolsulfinsaurem Natrium (40 g) beim Erwärmen in alkoholischer Lösung *Aethylendiphenylsulfon* (Schmelzp. 179 bis 180°) und nicht ein Trisulfon. Es findet aber Wasserzersetzung statt und das zweite in der Stellung 1 befindliche Chloratom wird durch Wasserstoff ersetzt, während das Sulfinsäureradical zu Sulfonsäure, ja sogar Schwefelsäure oxydirt wird. Dagegen gelingt es leicht, aus Trichloräthan (20 g) und Natriumthiophenol (42 g) das Vinyltrithiophenyl (*Trithiophenyläthan*),

[1] Ber. 27, 3055—3058.

$CH_2(SC_6H_5).CH(SC_6H_5)_2$, darzustellen. Das Trichloräthan bildet also ebenso, wie Methylenchlorid und Chloroform, glatt Thioäther, gehört demnach nicht zu der Classe von Halogenalkylen, die mit Mercaptiden ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Disulfide bilden. Das Trithiophenyläthan liefert durch gelinde Oxydation mit Permanganat — vermeidet man eine Temperaturerhöhung nicht, so bildet sich Aethylendiphenylsulfon — das gesuchte Vinyltrisulfon *(Triphenylsulfonäthan)*; Schmelzp. 85 bis 86° aus Alkohol. Das Triphenylsulfonäthan gehört zu den mit Natronlauge leicht verseifbaren Sulfonen. Hierbei wird indessen mehr Natronlauge verbraucht, als berechnet ist, weil der entstehende Alkohol $CH_2OH.CH(OH)_2$ sich sofort unter Verbrauch von Natron verharzt. Wird nur die berechnete Menge Natronlauge angewendet, so gelingt es, in der Verseifungsflüssigkeit mittelst Silberoxyd glycolsaures Silber zu gewinnen. *Btz.*

F. Krafft und R. E. Lyons. Ueber Diphenylselenid und einige Derivate desselben[1]). — *Diphenylselenid.* Erhitzt man 43,6 g Diphenylsulfon und 15,8 g Selen einige Stunden so stark, dafs $SO_2$ entweicht und destillirt ab, wobei die übergehenden Dämpfe nicht höher als 320° heifs sein sollen, so erhält man in der Vorlage 44 g (87 Proc.) annähernd reines Diphenylselenid[2]): $C_6H_5SO_2C_6H_5 + Se = C_6H_5SeC_6H_5 + SO_2$. Durch Behandeln des Diphenylselenids mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und Fällen der Lösung mit Salzsäure wird das Diphenylselenid in *Phenylselenidchlorid*, $(C_6H_5)_2SeCl_2$ (Schmelzp. 182°), übergeführt. — *Diphenyldiselenid*, $C_6H_5Se_2C_6H_5$, erhält man durch tagelanges Erwärmen von Diphenylselenid mit Selen. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in grofsen, reingelben Nadeln, Schmelzp. 63,5°; spaltet sich leicht in Monoselenid und Selen. — *Phenylselenhydrat*, $C_6H_5SeH$, wird durch Reduction des Diphenyldiselenids mittelst Alkohol und Natrium und Fractionirung im Kohlendioxydstrom erhalten. Stark lichtbrechendes Oel. Siedep. 183°; $D_0 = 1,5057$; $D_{15} = 1,4865$; der Geruch ist minder widerlich, als der des Phenylsulfhydrats. An der Luft oxydirt sich der Körper zu Diphenyldiselenid, mit alkoholischen Silber- und Bleilösungen liefert er gelbrothe, leicht zersetzliche Fällungen. — *Dichlordiphenylselenid*, $(C_6H_4Cl)_2Se$, wird neben Diphenylselenid erhalten, wenn man Diphenylselenidchlorid im Einschmelzrohr auf 140 bis 180° erhitzt: $2(C_6H_5)_2SeCl_2 = (C_6H_5)_2Se + (C_6H_4Cl)_2Se + 2HCl$. Glänzende Blättchen

[1]) Ber. 27, 1761—1768. — [2]) Ueber die Siedepunkte dieser und der folgenden Verbindungen vergleiche die Zusammenstellung im übernächsten Referat.

aus Alkohol, Schmelzp. 95 bis 96°. — *Dibromdiphenylselenid* wird in analoger Weise oder direct durch Erhitzen von Diphenylselenid (1 Mol.) mit Brom (4 Mol.) im Einschmelzrohr gewonnen. Aus Alkohol farblose, glänzende hexagonale Blättchen. Schmelzp. 115,5°. Es folgt eine Kritik der Versuche von C. Chabrié [1]) zur Synthese aromatischer Selenverbindungen. Verfasser weisen nach, dafs die Angaben Chabrié's über Phenylselenid, Phenylselenhydrat, Diphenylselenoxyd theils unrichtig, theils lückenhaft sind. Die von Chabrié benutzte Aluminiumchloridreaction zur Synthese von Selenverbindungen wurde geprüft und als ungeeignet befunden. *β-Dinaphtylselenid*, $(C_{10}H_7)_2Se$; Schmelzp. 198,5°; Siedep. 298° (12 mm), bildet sich, wenn man β-Dinaphtylsulfon mit einem Atom Selen im Vacuum von 15 mm 12 bis 15 Stunden erhitzt.
*Btz.*

C. Chabrié. Ueber die Synthese der aromatischen Selenverbindungen [2]). — Der Verfasser bespricht die Kritik seiner diesbezüglichen Arbeiten durch Krafft und Vorster und Krafft und Lyons und erklärt die mangelnde Exactheit seiner Resultate durch die von ihm angewendete im Vergleich zu der von Krafft verwendeten, höchst schwierige Arbeitsmethode. *Btz.*

F. Krafft und R. E. Lyons. Ueber Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden [3]). — Quecksilberdiphenyl wird durch Tellurdichlorid unter Bildung von Tellurquecksilber in Chlorbenzol umgewandelt. Erhitzt man aber in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr berechnete Mengen von Quecksilberdiphenyl und Tellur auf 220°, so bildet sich glatt $(C_6H_5)_2Te$, *Diphenyltellurid*, $(C_6H_5)_2Hg + Te_2 = (C_6H_5)_2Te + HgTe$. Helles Oel von nur schwachem Geruch, das durch Vacuumdestillation gereinigt wird. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Tellurid unter Zersetzung. — *Phenyltelluridbromid* wird durch Eintropfen von Brom in die ätherische Lösung von Diphenyltellurid erhalten. Gelbe, glänzende, prismatische Krystalle; Schmelzp. 202,5 bis 203,5°. Durch Behandeln mit Natronlauge läfst sich der Körper in *Diphenyltelluroxyd*, $(C_6H_5)_2TeO$, umwandeln, das, aus Xylol umkrystallisirt, oberhalb 185° unter Zersetzung schmilzt. In völlig analoger Weise wurde aus Quecksilberdiphenyl *Diphenylselenid* und *Diphenylsulfid* gewonnen, wodurch die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction erwiesen wird.

[1]) Ann. chim. phys. [6] 20, 202—286; vgl. das folgende Referat. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1080—1083. — [3]) Ber. 27, 1768—1773.

Zusammenstellung der physikalischen Constanten:

| | Phenylsulfid | Phenylselenid | Phenyltellurid |
|---|---|---|---|
| Siedep. bei 16,5 mm | 157° Diff. : 10° | 167° Diff. 15° | 182 bis 183° |
| „ „ 760 „ | 292° „ : 10° | 302° „ ca. 18° | ca. 320° |
| Spec. Gew. bei 0° | 1,1300 Diff. : 0,2412 | 1,3712 Diff. : 0,2029 | 1,5741 |
| „ „ „ 15,2° | 1,1175 „ : 0,2386 | 1,3561 „ : 0,1997 | 1,5558 |

Wie in der Reihe der aromatischen Halogenverbindungen steigen die physikalischen Constanten mit dem Atomgewicht; nur sind die Differenzen in diesem Falle, wo je *zwei* Phenylgruppen auf ein Atom des zu vergleichenden Elements kommen, etwa halb so grofs, wie bei den Halogenverbindungen. Aehnliche Beziehungen ergeben sich aus dem Vergleiche der anderen untersuchten Verbindungen:

| | $(C_6H_5)_2S_2$ | $(C_6H_5)_2Se_2$ |
|---|---|---|
| Schmelzpunkt . . . . | 60° | 63,5° |
| Siedepunkt . . . . . . | 187 bis 189° (13 mm) | 202,3° (11 mm) |

| | $(C_6H_4Cl)_2S$ | $(C_6H_4Cl)_2Se$ | $(C_6H_4Br)_2S$ | $(C_6H_4Br)_2Se$ |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt | 88 bis 89° | 95 bis 96° | 109,5° | 115,5° |

| | $(C_6H_5)_2SO$ | $(C_6H_5)_2SeO$ | $(C_6H_5)_2TeO$ |
|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt . . . . | 70,5° | 114° | ca. 185° |

*Btz.*

## Aminoderivate.

M. Berthelot. Ueber Substitutionen der an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Alkoholradicale [1]). — Vergleicht man die Bildungswärmen der folgenden Basen mit einander:

| | | |
|---|---|---|
| p-Toluidin . . . . | = + 7 | Cal. |
| o-Toluidin . . . . | = + 3,8 | „ |
| m-Toluidin . . . . | = + 2,9 | „ |
| Benzylamin . . . | = — 9,1 | „ |
| Methylanilin . . . | = — 5,5 | „ |

so ergiebt sich in Uebereinstimmung mit ähnlichen Gesetzmäfsigkeiten, die früher vom Verfasser [2]) sowie von Stohmann und Langbein [3]) über thermische Daten ermittelt worden sind, dafs der Wärmewerth einer an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppe beträchtlich höher liegt, als der des an Stickstoff geketteten Methyls. *Dd.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 878—879. — [2]) Vgl. Ann. chim. phys. [4] 6, 342, 355. — [3]) Ber. d. math.-phys. Cl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 1894, S. 49—72; vgl. JB. f. 1893, S. 1015; diesen JB. S. 140—142 u. 1173 f.

Eduard Hitzel. Ueber die sauren Sulfate des Anilins und des o- und p-Toluidins[1]. — Zur Darstellung der sauren Sulfate schichtet man eine wässerige Lösung von Anilin- bezw. Toluidinsulfat über concentrirte Schwefelsäure und läfst bei niedriger Temperatur eindunsten. Hygroskopische, nur an trockener Luft haltbare Präparate von der Zusammensetzung $C_6H_5NH_2 . H_2SO_4 + {}^1/_2 H_2O$ bezw. $C_7H_7NH_2 . H_2SO_4 + H_2O$. *Dd.*

J. J. Sudborough. Ueber die Chlorirung des Anilins[2]. — Beim Sättigen einer Chloroformlösung von Anilin mit trockenem Chlor wurden neben geringen Mengen chlorärmerer Producte 60 Proc. vom Gewicht des angewandten Anilins an *1, 2, 4, 6-Trichloranilin* ($NH_2$ = 1) erhalten. Dasselbe liefs sich ohne Schwierigkeit durch Diazotiren, Behandeln mit Kaliumkupfercyanid u. s. f. in die Trichlorbenzoësäure verwandeln. Wie alle bisher vom Verfasser gemeinsam mit V. Meyer untersuchten dreifach symmetrisch substituirten Benzoësäuren, ist auch die *1, 2, 4, 6-Trichlorbenzoësäure* der Esterificirung nicht zugänglich. Auch das ungewöhnlich beständige Chlorid der Säure (Oel vom Siedep. 275°) gab beim Kochen mit Methylalkohol keine Spur Ester. *Dd.*

W. Körner. Ueber die Darstellung des o-Dibromanilins[3]. — Die *Acetylverbindung des m-Bromanilins*, die aus der Base leicht mittelst Essigsäureanhydrids zu erhalten ist und Nadeln vom Schmelzp. 73 bis 74° bildet, nimmt in essigsaurer Lösung bei längerer Belichtung durch Sonnenlicht glatt ein Atom Brom in Orthostellung auf. Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Präparat schmilzt bei 80,4 bis 80,5°, die Acetylverbindung bei 128°. Die Orthostellung der beiden Bromatome ergiebt sich aus der Ueberführung der Base in o-Dibrombenzol, zu dessen Gewinnung der Verfasser diesen Weg empfiehlt. *Dd.*

Jos. Pokorny. Fabrikation von o-Nitranilin[4]. — Zur Gewinnung der Orthoverbindung nitrirt der Verfasser Acetanilid in schwefelsaurer Lösung mit Salpeterschwefelsäure bei 40 bis 50°. Das so erhaltene Gemisch der Nitroacetanilide wird durch Behandlung mit Wasserdämpfen verseift, und das schwächer basische *o-Nitranilin* schliefslich durch Ausgiefsen der Reactionsmasse auf Eis gefällt. Man erhält so ca. 25 Proc. Ortho- neben 60 Proc. der Paraverbindung. *Dd.*

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1335—1336. — [2]) Chem. Soc. J. **65**, 1028—1031. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 157—158. — [4]) Bull. de la Soc. Indust. de Mulhouse 1894, S. 280—284.

William A. Tilden und J. H. Millar. Notiz über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Amine[1]. — Nitrosylchlorid führt die Anilinbasen wie salpetrige Säure in Diazoverbindungen bezw. Nitrosamine über. Nur bei der Einwirkung auf Acetanilid in Eisessiglösung wurde die Bildung von p-Chloracetanilid (Schmelzp. 173°) beobachtet. *Dd.*

A. Hantzsch und H. Freese. Schwefelhaltige Begleiter der Anilinbasen und deren Farbenreactionen[2]. — Aehnlich, wie V. Meyer constatirte, daſs die bislang als für Benzol charakteristisch angesehene Indopheninreaction einer Beimengung des Benzols, dem Thiophen, zukomme, fanden die Verfasser, daſs die Reaction, welche Anilin und andere aromatische Basen, besonders p-Amidophenol, mit Chlorkalk liefern, nicht für diese typisch seien, sondern ebenfalls durch schwefelhaltige Beimengungen, vermuthlich Amidothiophen, bedingt werden. Bei Wiederholung der Versuche von Haegele bezüglich der Darstellung von Condensationsproducten von Ketonen mit p-Amidophenol ergab sich nämlich, daſs ein von Kahlbaum bezogenes Präparat von p-Amidophenol nach dem Kochen mit Ketonen entgegen den Angaben von Haegele unverbunden wieder auskrystallisirte (Schmelzp. 183°), sich aber von dem angewandten Präparat dadurch unterschied, daſs es die Chlorkalkreaction nicht mehr gab. Ebenso kann reines Anilin durch längeres Kochen des Handelspräparates mit Aceton erhalten werden. Die reinen Präparate zeichnen sich durch ihre Lichtbeständigkeit aus. Da eine Schwefelbestimmung für käufliches p-Amidophenol 0,2 Proc. S, für Anilin mindestens 0,04 Proc. S ergab, so liegt der Schluſs nahe, daſs die Chlorkalkreaction, die Färbung der Basen am Licht und die Fähigkeit, sich mit Ketonen zu condensiren, einem schwefelhaltigen Begleiter der Basen eigenthümlich ist. Indessen gelang es nicht, diesen zu isoliren, obwohl bei der fractionirten Krystallisation von Anilinsulfat, -Chlorhydrat oder Acetanilid Fractionen erhalten wurden, welche die Chlorkalkreaction mit verschiedener Intensität gaben. Hervorgehoben wird, daſs der Schmelzpunkt des wiederholt aus Wasser umkrystallisirten Acetanilids bei 115 bis 116°, nicht bei 114°, wie die Pharmakopöe angiebt, liegt, daſs ferner die schwefelhaltigen Beimengungen des Acetanilids mittelst concentrirter Schwefelsäure bei 100° zerstört werden, und daſs das aus dem dabei unangegriffenen Acetanilid mittelst Salzsäure gewonnene Anilin völlig „inactiv“ gegen Chlorkalk ist. — Aus der Schwierig-

[1] Chem. News **69**, 201—203. — [2] Ber. **27**, 2529—2534.

keit, welche die Trennung der schwefelhaltigen Base macht, wird geschlossen, dafs sie in chemischer Hinsicht dem Anilin aufserordentlich nahe stehen mufs und demnach als Amidothiophen, nicht aber als Diamidothiophen anzusprechen ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Btz.*

A. Hantzsch und H. Freese. Ueber den Schwefelgehalt und die Chlorkalkreaction des Anilins und Paraamidophenols [1]). — Die Verfasser glaubten gefunden zu haben, dafs chemisch reines *Anilin* und chemisch reines *p-Amidophenol* die für diese Basen charakteristische Chlorkalkreaction nicht geben, sondern dafs diese Reaction durch schwefelhaltige Beimengungen hervorgerufen werde [2]). Weitere Untersuchungen haben indessen diese Angabe nicht bestätigt, da Anilin, welches aus reinstem Azobenzol und aus reinster technischer Benzoësäure hergestellt worden war, die Farbenreaction mit Chlorkalk aufs deutlichste zeigte. Weder *Amidothiophen*, noch *Mono*- und *Dinitrothiophen* geben diese Reaction. — Der Gehalt des Anilins an *Schwefel* schwankt zwischen 0,0018 und 0,0041 Proc. Die bekannte Bräunung des frisch hergestellten *Anilins* beim Stehenlassen wird durch seinen Gehalt an einer schwefelhaltigen Substanz *(Amidothiophen?)* verursacht. *Se.*

R. Nietzki. Ueber die Chlorkalkreaction des Anilins [3]). — Als Ergebnifs einer Discussion über die Ursachen der bekannten Chlorkalkreaction des Anilins wurde festgestellt, dafs minimale im käuflichen Anilin enthaltene schwefelhaltige Verunreinigungen, die durch anhaltendes Kochen mit Aceton entfernt werden können, an der Chlorkalkreaction unbetheiligt sind. Vielmehr giebt auch reinstes Anilin aus Benzoësäure die Reaction mit derselben Schärfe; die Chlorkalklösung ist zweckmäfsig in starkem Ueberschufs anzuwenden. *Dd.*

E. S. Mills und Walter Macfarlane. Ueber die Oxydation von Anilin [4]). — Wenn Anilin mit Quecksilbernitrat erhitzt wird, so entsteht unter anderem Stickstoff. Wenn unter Anwendung einer constanten Menge Anilin die Menge des Quecksilbernitrats variirt wird, so zeigt die Messung des entwickelten Stickstoffs, dafs die Reaction bei Anwendung geringer Mengen von Nitrat energisch einsetzt und mit zunehmender Menge von Nitrat schnell abnimmt. Verhältnifsmäfsig der meiste Stickstoff aus dem angewandten Nitrat wird in Gasform in Freiheit gesetzt, wenn auf 20 ccm Anilin 3,3099 g Nitrat in Anwendung kommen, nämlich

---

[1]) Ber. 27, 2966—2968. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 27, 3263—3264. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 237.

$1^1/_3$ N aus $Hg(NO_3)_2$. Der Stickstoff stammt wahrscheinlich aus der Zersetzung von Diazobenzol, das durch die aus dem Nitrat bei Reduction sich bildende salpetrige Säure entsteht. *Mg.*

Mills und Georg Watien jun. Ueber die Oxydation von Anilin[1]. — Wenn die Oxydation des Anilins mit Quecksilberoxyd vorgenommen wird, bildet sich kein Stickstoff, sondern es wird ein brauner Farbstoff von Indulinnatur beobachtet. Die Menge dieses wurde colorimetrisch bestimmt. Wenn die Oxydmenge als Ordinate, die Farbenintensität des erhaltenen Farbstoffs als Abscisse genommen wird, so lassen sich die Resultate der Experimente als eine hyperbolische Curve darstellen, welche umgekehrt verläuft, wie die Curve, die sich aus den Resultaten der Oxydation von Anilin mit Quecksibernitrat construiren läſst. *Mg.*

C. Steiner in Rappoltsweiler, Elsass. Verfahren zum Färben und Drucken mit Anilinschwarz und analogen Farbstoffen. D. R.-P. Nr. 73667[2]. — Vor oder beim Färben mit Anilinschwarz werden unlösliche Ferro- oder Ferricyanverbindungen der Schwermetalle (Kupfer) auf der Faser niedergeschlagen, oder man fügt diese Verbindungen der Druckfarbe zu. Man fügt auſserdem dem Färbebade oder der Druckfarbe eine zur vollständigen Oxydation des Anilins nicht hinreichende Menge Chlorat (Natriumchlorat) zu, und entwickelt die Farbe durch Dämpfen. Dieses Anilinschwarz soll nicht abrussen und nicht vergrünen. *Sd.*

R. Nietzki und Heinrich Bothof. Zur Kenntniſs des Thioanilins[3]. — Einen einwandfreien Beweis für die Stellung der Amidogruppen in dem *Thioanilin* von Merz und Weith (Schmelzp. 105°) konnten die Verfasser durch die Synthese desselben aus Paranitrochlorbenzol erbringen. Schwefelnatrium verwandelt dasselbe in Paradinitrophenylsulfid, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 154°, und dessen Reductionsproduct, das *Paradiamidophenylsulfid*, erwies sich als identisch mit dem Thioanilin von Merz und Weith. *Dd.*

K. A. Hofmann. Das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmelzp. 105° und ein neues Isomeres[4]. — Für die Stellung der Amidogruppen des *Thioanilins* ergiebt sich nach den Versuchen des Verfassers mit Wahrscheinlichkeit die Orthostellung zu dem verknüpfenden Schwefelatom daraus, daſs ein bei seiner Darstellung als Zwischenproduct zu erhaltendes Disulfid (Schmelzp. 93°) sich als identisch erwies mit dem von A. W. Hofmann aus

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 238. — [2]) Patentbl. 15, 278. — [3]) Ber. 27, 3261—3263. — [4]) Daselbst, S. 2807—2816.

o-Amidobenzolsulfosäure gewonnenen *o-Diamidophenyldisulfid.* Ein isomeres Disulfid wurde beim Erhitzen von Schwefel mit einem Gemisch von Anilin und Anilinchlorhydrat auf 175° erhalten; gleichzeitig entsteht bei dieser Reaction, anscheinend als Umwandlungsproduct des primär gebildeten Disulfids, ein isomeres *Thioanilin* vom Schmelzp. 85,5°, das vom Verfasser als Diparaverbindung aufgefafst wird [1]). Das Product ist dem Thioanilin vom Schmelzp. 105° ähnlich, unterscheidet sich von ihm aber z. B. durch den Schmelzpunkt seiner Benzoyl- und Acetylverbindung (Schmelzp. 234° bezw. 185°). *Dd.*

K. A. Hofmann. Neue Bildungsweisen von Thiodiphenylamin [2]). — Steigert man bei der Darstellung des Thioanilins vom Schmelzp. 85,5° die Temperatur der Schmelze auf 190 bis 195°, so läfst sich als Hauptproduct der Reaction das *Thiodiphenylamin* vom Schmelzp. 180° isoliren. Aufserdem läfst sich aus der Reactionsmasse noch eine zweite, complicirtere schwefelhaltige Base herausarbeiten, deren Chlorhydrat die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2S_2Cl_2$ besitzt, und die auf Grund ihres Verhaltens bei verschiedenen Spaltungsreactionen vielleicht als *Monophenyldiamidodiphenyldisulfid*, $C_6H_5NHC_6H_4S_2C_6H_4NH_2$, aufzufassen ist. Sie ist leicht oxydabel, schmilzt gegen 120° und zerfällt bei höherer Temperatur in Schwefelwasserstoff, Anilin und Thiodiphenylamin. *Dd.*

C. Schall. I. Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide. Entgegnung auf die Ansicht der Herren W. v. Miller und J. Pöchl [3]). II. Zur Raumisomerie der Carbodiphenyl- und Ditolylimide [4]). — Das *Carbodiphenylimid*, $C(NC_6H_5)_2$, tritt nach der Ansicht des Verfassers in drei verschiedenen Modificationen auf, von welchen zwei ($\alpha$-Form ölig; $\beta$-Form Schmelzp. 161°) Stereoisomere darstellen sollen, während die amorphe $\gamma$-Modification (Schmelzp. ca. 96°) als physikalisch-isomere Form angesprochen wird. Zur Stütze dieser Auffassung dienen hauptsächlich Molekulargewichtsbestimmungen, sowie Beobachtungen über die Addition von Blausäure an die $\alpha$- und $\beta$-Form [5]). *Dd.*

Felix Lengfeld und Julius Stieglitz. Ueber Stickstoffhalogenverbindungen III [6]). — Bei der Einwirkung einer methyl-

[1]) Irrthümlich, ebenso wie die Constitutionsauffassung des Thioanilins vom Schmelzp. 105°. Vergl. das vorstehende Referat und Ber. 29, 2774. — [2]) Ber. 27, 3320—3324. — [3]) Daselbst, S. 2260—2263. — [4]) Daselbst, S. 2696—2700. — [5]) Spätere Untersuchungen machen es kaum zweifelhaft, dafs es sich hier um Polymerie handelt. Vgl. zu dieser Frage Ber. 28, 1004; ferner Ber. 29, 270. — [6]) Amer. Chem. J. 16, 370—371.

alkoholischen Lösung von Natriummethylat auf p-Nitrobenzbromamid, $O_2NC_6H_4CONHBr$, beobachteten die Verfasser, dafs die Umsetzung nicht in einer einfachen Substitution von Brom durch die Oxymethylgruppe besteht, sondern durch die bekannte, bei der Hofmann'schen Aminosynthese aus Säureamiden eintretende Umlagerung zu dem entsprechenden Carbaminsäureester, $O_2NC_6H_4NHCOOCH_3$, führt. In analoger Weise lieferte Acetbromamid den Methylcarbaminsäureester: $CH_3CONHBr \rightarrow CH_3NHCOOCH_3$. *Dd.*

Felix Lengfeld und Julius Stieglitz. Ueber Alkylisoharnstoffe (Imidocarbaminsäureester [1]). — Um alkylirte Harnstoffe, die sich von der Enolform des Harnstoffs $C(OH)\Big\langle{NH \atop NH_2}$ ableiten, zu erhalten, gingen die Verfasser von dem Carbodiphenylimid, $C_6H_5N{=}C{=}NC_6H_5$, aus. Dasselbe addirt beim Erhitzen auf 160 bis 190° Alkohol unter Bildung des *Aethylisodiphenylharnstoffs*: $C(OC_2H_5)\Big\langle{NC_6H_5 \atop NHC_6H_5}$. Glycerinartiges Oel vom Siedep. 200° unter 200 mm Druck. Salzsäure verwandelt es in ein unbeständiges Additionsproduct, das leicht in Chloräthyl und Diphenylharnstoff zerfällt. *Dd.*

W. R. Smith. Ueber Additionsproducte der aromatischen Isocyanide [2]). — Die Arbeit, eine Fortsetzung von früher mitgetheilten Versuchen Nef's [3]) über das Phenyl- und o-Tolylcarbylamin, berichtet über folgende Additionsreactionen des nach Hofmann's Verfahren dargestellten *p-Tolylisocyanids* (Oel vom Siedep. 99° bei 32 mm Druck): Schwefel wird unter Bildung des entsprechenden Senföls (Siedep. 242 bis 243°) aufgenommen, Schwefelwasserstoff sowie Mercaptane geben Thioformtoluid und deren Aether: $C_7H_7N{=}CH(SH)$ (Aethylester, Siedep. 250 bis 252°), während die entsprechenden sauerstoffhaltigen Aether durch Addition von Alkoholaten an das Carbylamin entstehen (Methylester, Siedep. 231 bis 232°, bei 0° erstarrend). Mit Aminen, die am besten als Chlorhydrat Verwendung finden, vereinigt sich das Isocyanid zu Formamidinen, so z. B. *Di-p-tolylformamidin*, Schmelzp. 140° aus p-Toluidin. Die Einwirkung von Säurechloriden führt zu Additionsproducten vom Typus $C_7H_7N{=}C{-}Cl(COR)$, aus denen durch Verseifung mit Wasser die entsprechenden Imidoäther resultiren, z. B. *Benzoylformoparatoluid*, $C_7H_7N{=}C{=}(OH)(COC_6H_5)$,

---

[1]) Ber. 27, 926—927. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 372—393. — [3]) Ann. Chem. 270, 320; JB. f. 1892, S. 901 ff.

Schmelzp. 111 bis 113°, *Acetylformoparatoluid*, $C_7H_7-N=C=(OH)(COCH_3)$, Schmelzp. 108°; das Phenylhydrazon letzterer Verbindung schmilzt bei 204°. Wie Nef gezeigt hat (l. c.), wird das Phenylisocyanid durch Chlor leicht in das Additionsproduct $C_6H_5N=C=Cl_2$, *Phenylimidocarbonylchlorid*, verwandelt. Die Halogenatome desselben lassen sich nach einander gegen Alkoxylgruppen austauschen: *Phenylimidochlorameisensäureester*, $C_6H_5N=CCl(OC_2H_5)$ (nicht unzersetzt siedendes Oel); *Phenylimidocarbonsäurediäthylester*, $C_6H_5N=C=(OC_2H_5)_2$, Oel vom Siedep. 295°, alkalibeständig, wird durch Säuren in Anilin und Kohlensäureäther zerlegt. *Dd.*

Ed. Schär. Ueber die alkaloidähnlichen Reactionen des Acetanilids [1]. — Wie andere Anilide und Hydrazide giebt auch Acetanilid mit Schwefelsäure und Bichromat sowie mit den typischen Alkaloidreagentien Farbenreactionen, die verschiedenen bekannten Alkaloidreactionen mehr oder weniger ähnlich sind. Der Verfasser vergleicht die betreffenden Reactionen des Strychnins und Morphins mit denen des Acetanilids und macht auf die Unterschiede aufmerksam, die bei sorgfältiger Ausführung sehr prägnant hervortreten. *Dd.*

A. Bistrzycki und F. Ulffers. Ueber Diacetanilid [2]. — Zur Gewinnung des von Percy Kay [3] beschriebenen *Diacetanilids* erhitzen die Verfasser Acetanilid mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200°. Die Empfindlichkeit des Präparats gegen verseifende Mittel kommt auch in seiner physiologischen Wirksamkeit zum Ausdruck, indem es sich im Organismus genau wie Monoacetanilid verhält. *Dd.*

F. Ulffers und A. von Janson. Ueber Diacetylderivate einiger Amine der aromatischen Reihe [4]. — Die Verfasser untersuchten im Anschluss an die Versuche von Bistrzycki und Ulffers (vergl. vorstehendes Referat) den Einfluſs saurer Substituenten auf die Diacetylirung aromatischer Monamine. Es ergab sich, daſs die Reactionsfähigkeit des Ammoniakrestes durch die Anwesenheit saurer Gruppen (Br, $NO_2$) durchweg herabgesetzt wird, und zwar besonders durch Para-, weniger durch Orthosubstituenten. Die Nitrogruppe wirkt stärker reactionshemmend auf die Diacetylirung als Brom. Es wurden die Diacetylderivate folgender Basen hergestellt: p-Bromanilin (Diacetylderivat, Schmelzp. 74 bis 74,5°), m-Brom-p-toluidin (D.: Schmelzp. 75 bis 75,5°); o-p-Dibromanilin

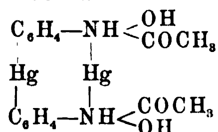
[1] Arch. Pharm. 232, 249—261. — [2] Ber. 27, 91—93. — [3] Vgl. Ber. 26, 2853; JB. f. 1893, S. 1112. — [4] Ber. 27, 93—101.

(D.: Schmelzp. 54 bis 55°); m-m-Dibrom-p-Toluidin (D.: Schmelzp. 101 bis 101,5°); o-o-p-Tribromanilin (D.: Schmelzp. 127 bis 128°); m-Brom-m-nitro-p-toluidin (D.: Schmelzp. 79°); p-Nitranilin (D.: Schmelzp. 128°); m-Nitro-p-toluidin (D.: Schmelzp. 78°); o-p-Dinitranilin (D.: Schmelzp. 112°); m-m-Dinitro-p-toluidin (D.: Schmelzp. 129,5°). *Dd.*

G. Tassinari. Ueber Diacetanilide[1]). — Verfasser ergänzt die Versuche von Kay[2]) (vergl. auch vorstehendes Referat) dahin, dafs zur Gewinnung des *Diacetanilids* zweckmäfsig Acetanilid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit unter Rückflufs zusammen erhitzt werden. Das in analoger Weise dargestellte *p-Bromdiacetanilid* zeigt den Schmelzp. 69 bis 70°. *Dd.*

G. Tassinari. Ueber Diacetanilide. II[3]). — Im Anschlufs an seine früheren Beobachtungen (s. vorstehendes Referat) theilt der Verfasser mit, dafs das durch leichte Verseifbarkeit ausgezeichnete Diacetanilid auch schon durch Eisessig eine theilweise Spaltung zu Acetanilid und Essigsäureanhydrid erfährt. Er beschreibt ferner das *p-Chlordiacetanilid* (Schmelzp. 66 bis 67°), und das *m-Nitrodiacetanilid* (Schmelzp. 76 bis 77°). Auch Oxanilid nimmt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe auf unter Bildung des *Monoacetoxanilids*, das ein schwer lösliches Pulver vom Schmelzp. 197 bis 198° bildet. Verdünnte Alkalien verwandeln es unter Abspaltung von Oxalsäure und Wasser glatt in das *Diphenyläthenylamidin*, $C_6H_5N{=}C(CH_3)-NHC_6H_5$ (Schmelzp. 131 bis 132°). Ganz analog gestaltet sich auch die Darstellung des *p-Ditolyläthenylamidins* (Schmelzp. 120 bis 121°) aus *Acetoxtoluidid.* *Dd.*

L. Pesci. Einwirkung von Mercuriacetat auf Acetanilid[4]). — Versetzt man eine siedende wässerige Lösung von Acetanilid mit der äquivalenten Menge Mercuriacetat und hält die Lösung so lange im Kochen, bis Alkalien einen rein weifsen Niederschlag hervorrufen, so krystallisirt beim Erkalten das *Acetat* der folgenden *p-Mercuriammoniumbase* aus:




Es ist ebenso wie das entsprechende *Hydrat*, *Chlorid* und *Sulfat* gut krystallisirt (Tafeln vom Schmelzp. 218 bis 220°). Im Ein-

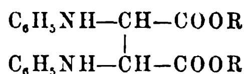
[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 61—62. — [2]) Ber. 26, 2853; JB. f. 1893, S. 1112. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 444—449. — [4]) Daselbst, S. 449—553.

klang mit dieser Constitutionsauffassung steht das Verhalten dieser Quecksilberverbindungen gegen Schwefelalkalien, die nur die Hälfte des Metalls in Sulfid überführen unter Bildung von *p-Mercuriacetanilid*, Nadeln vom Schmelzp. 244 bis 246°. Alkoholisches Kali verwandelt letzteres in *p-Mercurianilin*. *Dd.*

A. Piccinini. Ueber Quecksilberverbindungen des Acetanilids [1]). — Das Quecksilber hat (vgl. das vorsteh. Ref.) grofse Neigung, beim Zusammentreffen mit Anilin und gewissen Anilinabkömmlingen in die Parastellung des Benzolkernes substituirend für Wasserstoff einzutreten. Nach Versuchen des Verfassers sind indefs auch einfache Quecksilbersalze von Aniliden zu erhalten, wenn man letztere in kochender wässeriger Lösung im Verhältnifs von zwei zu einem Molekül mit Quecksilberchlorid zusammengiebt und Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaction zufügt. So erhält man aus Acetanilid das *Mercuriacetanilid*, $(C_6H_5NCOCH_3)_2Hg$, (Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 202 bis 215°), ein Isomeres des p-Mercuriacetanilids, $Hg[C_6H_4(NHCOCH_3)]_2$. Die Verbindung ist identisch mit dem aus Acetanilid durch Schmelzen mit Quecksilberoxyd von Oppenheim und Pfaff [2]) erhaltenen Präparat. Als Salz des Acetanilids ist es dadurch charakterisirt, dafs das Metall in ihm leicht durch Natriumthiosulfat, Jodkalium u. s. f. unter Rückbildung von Acetanilid eliminirt wird. *Dd.*

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung eines neuen Derivates des Amidocrotonsäureanilids. D. R.-P. Nr. 73155 [3]). — *Amidocrotonsäureanilid* wird mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler gekocht. Das Reactionsproduct wird mit Wasser und Pottasche behandelt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Das *neue Derivat* bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 98°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, heifsem Benzol und Toluol und besitzt antipyretische Eigenschaften. *Sd.*

D. Vorländer. Anilin und Isodibrombernsteinsäureester [4]). — Die Componenten vereinigen sich bei Wasserbadtemperatur zu dem *Dianilidobernsteinsäureester* (Schmelzp. 149 bis 150°). Dieses Bisphenylglycin,

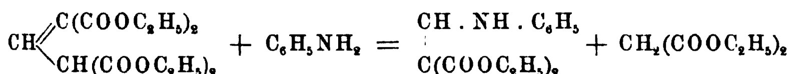


$$\begin{array}{l} C_6H_5NH-CH-COOR \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5NH-CH-COOR \end{array}$$

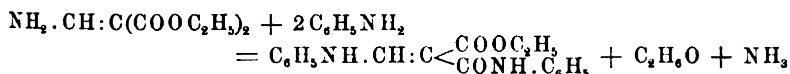
liefert in der Kalischmelze Spuren von Indigo. *Dd.*

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 453—457. — [2]) Ber. 7, 624. — [3]) Patentbl. 15, 198. — [4]) Ber. 27, 1604—1605.

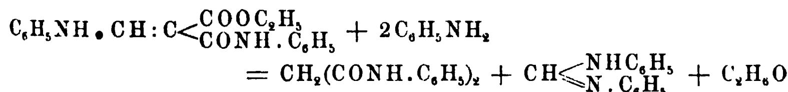
S. Ruhemann und R. S. Morell. Ueber den Aminoäthylendicarbonsäureester [1]). — Dicarboxylglutaconsäureester wird durch Anilin in derselben Weise gespalten wie durch Ammoniak [2]). Es bilden sich nach folgender Gleichung:



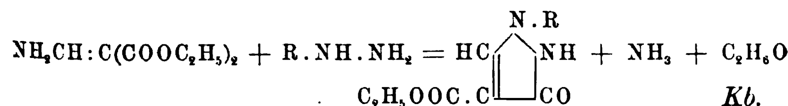
*Anilinoäthylendicarbonsäureester* und *Malonsäureäthylester.* Die Reaction beginnt sofort nach dem Vermischen beider Substanzen und wird durch kurze Digestion auf dem Wasserbade beendet. Durch Destillation mit Wasserdampf werden Anilin und Malonsäureester entfernt. Im Rückstande bleibt ein dunkles, beim Abkühlen erstarrendes Oel zurück, das sich in Alkohol und Aether sehr leicht, in Petroläther schwer löst und sich aus einer mit Thierkohle entfärbten, mit Eis gekühlten Lösung in farblosen Krystallen ausscheidet. Schmelzp. 48 bis 49°. Der Aminoäthylendicarbonsäureester, das mit Ammoniak erhaltene Spaltungsproduct des Dicarboxyglutaconsäureesters [3]), wird beim Kochen mit Anilin unter Entwickelung von Ammoniak in ein *Monanilid* zersetzt:



Das Monanilid, das aus Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 118° krystallisirt, wird bei der Reaction durch den Ueberschuſs der Base zum Theil weiter verändert in *Malondianilid* und *Diphenylformamidin*,



Destillirt man aber das Reactionsproduct zur Entfernung des Anilins mit Wasserdampf, so erhält man an Stelle des Formamidins dessen Zersetzungsproduct, das Formanilid. Hydrazin und Phenylhydrazin wirken auf den Aminoäthylendicarbonsäureester ebenso leicht wie auf Dicarboxyglutaconsäureester [4]). Man gelangt hierbei zu Derivaten des Isopyrazolons, vergl. l. c.:



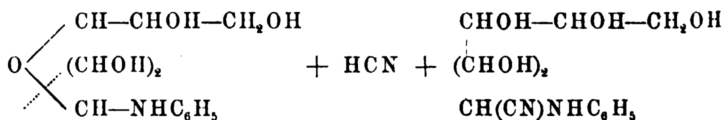
*Kb.*

---

[1]) Ber. 27, 2743—2748. — [2]) Daselbst, S. 1658. — [3]) Chem. Soc. J. 61, 791; JB. f. 1892, S. 1839. — [4]) Ber. 27, 1658.

C. Eberhardt und A. Welter. Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung[1]). — Die Einwirkung von Formaldehyd auf Anilinbasen verläuft nach einer von den Verfassern mit Anilin, o- und p-Toluidin durchgeführten Versuchsreihe in Gegenwart von alkoholischem Kali derart, dafs nicht die bekannten Anhydroverbindungen von Tollens, sondern Methylendianiline resultiren: *Methylendianilin*, $(C_6H_5NH)_2CH_2$, Schmelzp. 65°. *Methylendi-o-toluidin*, Schmelzp. 51°, *Methylendi-p-toluidin*, Schmelzp. 86°. Diese leicht veränderlichen Basen sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie sich mit Salzsäure oder salzsaurem Anilin erhitzt in Diphenylmethanderivate umlagern: *p-Diamidodiphenylmethan*, Schmelzp. 88 bis 89°, *p-Diamidodi-o-tolylmethan* (Acetylverbindung, Schmelzp. 198°), *o-Diamido-p-ditolylmethan* ($NH_2:CH_2:CH_3 = 1:2:4$), Schmelzp. 92°. Bemerkenswerth erscheint ferner die glatte Ueberführung dieser Formaldehydverbindungen in Fuchsinbasen, die sich z. B. durch Verschmelzen derselben mit Anilin und Anilinsalzen in Gegenwart von Nitrobenzol und Eisen bewerkstelligen läfst und im Wesentlichen schon früher von anderer Seite[2]) beschrieben worden ist. *Dd.*

S. Marchlewski. Zur Constitution der Anilinverbindung der Glucose[3]). — Der Verfasser discutirt die Constitution der aus 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Anilin unter Wasseraustritt sich bildenden, von Schiff und Sorokin näher studirten Anilinverbindung. Dieselbe addirt, wie alle echten Anilverbindungen, Blausäure. Nach der Ansicht des Verfassers kann diese Reaction auch mit Hülfe der Tollens'schen Glucoseformel formulirt werden:




so dafs man ihr nicht, wie v. Miller und Plöchl[4]) thun, ein Argument zu Gunsten der Anilformel $-CH=NC_6H_5$ entnehmen kann. *Dd.*

A. F. Hollemann. Ueber das saure Oxalat des Benzylamins und seine Zersetzungsproducte[5]). — Das saure *Oxalat des Benzylamins*, ein zur Charakterisirung dieser Base sehr geeignetes Salz von der Zusammensetzung $C_6H_5.CH_2.NH_2(COOH)_2 + H_2O$

---

[1]) Ber. 27, 1804—1815. — [2]) D. R.-P. [1889] Nr. 53937. — [3]) J. pr. Chem. [2] 50, 95—96. — [4]) Dieser JB., S. 729 ff. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 411—416.

(Zersetzungsp. 175°), zerfällt beim Schmelzen unter Bildung von *Formylbenzylamin* (Schmelzp. 49°). Daneben treten noch *Dibenzyloxamid* (Schmelzp. 216°) und *benzyloxaminsaures Benzylamin*, $C_6H_5-CH_2-NH-COCOOHNH_2CH_2C_6H_5$ (Schmelzp. 158°), auf. *Dd.*

E. Giustiniani. Ueber Abkömmlinge des Benzylamintartrats und -citrats [1]). — Um gewisse Isomerieverhältnisse, die der Verfasser früher [2]) bei dem Benzylmalimid angetroffen hatte, aufzuklären, studirte er die Einwirkung einiger mehrbasischer Oxysäuren auf das Benzylamin, ohne indefs dort auf analoge isomere Verbindungen zu stofsen. Weinsäure und Benzylamin lieferten bei einstündigem Erhitzen auf 165° das *Benzyltartrimid*, $(CH(OH)CO)_2(NC_7H_7)$, (Blättchen vom Schmelzp. 196°), das durch Kalilauge leicht zur *Benzyltartraminsäure* (Nadeln vom Schmelzp. 166°) verseift wird. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das durch Erhitzen der Base mit Citronensäure erhaltene *Monobenzylcitrimid*, $C_4H_6O_3(CO)_2NC_7H_7$, (Blättchen vom Schmelzp. 195°). Die daraus erhaltene *Monobenzylcitraminsäure* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Zersetzungspunkt 165°. *Dd.*

R. Moehlau. Ueber die Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester [3]). — Beim Behandeln einer auf —5° abgekühlten Lösung von 1 Mol. Acetessigester (39 g) in Aether (100 g) mit 1 Mol. Benzylamin (32 g) entsteht anfangs das nicht isolirbare, feine Nadeln darstellende Additionsproduct von der muthmafslichen Zusammensetzung: $CH_3-COH(NH-CH_2-C_6H_5)CH_2-COOC_2H_5$. Dasselbe verwandelt sich nach etwa einstündigem Stehen in ein Gemisch der beiden isomeren *α- und β-Benzyl-β-amidocrotonsäureester*, wovon der erstere sich ausscheidet, während der andere in der ätherischen Lösung gelöst bleibt. Der *α-Benzyl-β-amidocrotonsäureester*, $C_{13}H_{17}NO_2$, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 79 bis 80°, ist vollständig geschmacklos und unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Aether. Auch in verdünnter Salzsäure ist er in der Kälte leicht löslich. Durch Erhitzen bis zu 10° über den Schmelzpunkt wird er in den isomeren *β-Benzyl-β-amidocrotonsäureester*, $C_{13}H_{17}NO_2$, übergeführt, welcher auch in der Weise erhalten wird, dafs man die Einwirkung des Benzylamins auf den Acetessigester sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen läfst, wobei sich das Gemisch bis über 90° erwärmt. Der *β-Benzyl-β-amidocrotonsäureester* krystallisirt in tafelförmigen Prismen, schmilzt bei 21 bis 21,5°,

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 223—229. — [2]) Vgl. JB. f. 1892, S. 1777 ff. — [3]) Ber. **27**, 3376—3380.

schmeckt intensiv süfs und zugleich pfefferartig, ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, bleibt bei Lichtabschlufs vollständig unverändert, wandelt sich aber unter dem Einflusse des Lichtes allmählich in den höher schmelzenden $\alpha$-Ester um. Beide Ester sind nicht unzersetzt destillirbar, beim Erhitzen bis auf 270 bis 300° zersetzen sie sich in Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Essigäther, Aceton, Alkohol, bei 167° schmelzenden Dibenzylharnstoff, einen basischen Körper, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist und einen in Säuren und Alkalien unlöslichen Körper. Erhitzt man molekulare Mengen von Acetessigester und Benzylamin im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 150°, so erhält man nicht die beiden hier beschriebenen isomeren Ester, sondern eine farblose Nadeln darstellende *Verbindung*, welche entweder als *Benzyl-$\beta$-amidocrotonsäurebenzylamid*, $CH_3-C(NH-CH_2-C_6H_5)=CH-CO-NH-CH_2-C_6H_5$, oder als *Benzyl-$\beta$-imidobuttersäurebenzylamid*, $CH_3-C(=N-CH_2=C_6H_5)-CH_2-CO-NH-CH_2-C_6H_5$, aufzufassen ist, da sie beim Erwärmen mit mäfsig concentrirter Salzsäure in Benzylamin und Acetessigsäurebenzylamid zerfällt und auch synthetisch durch Condensation von Benzylamin mit Acetessigsäurebenzylamid bei Wasserbadtemperatur gewonnen wird. Das *Acetessigsäurebenzylamid*, $CH_3-CO-CH_2-CO-NH-CH_2-C_6H_5$, besitzt keine basischen Eigenschaften, es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bei 96 bis 97° schmelzenden Prismen. *Wt.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Monomethylanilin, Monomethyltoluidinen und symmetrischem Monomethylphenylhydrazin. D. R.-P. Nr. 75854 [1]). — Die bei Gegenwart von Alkali durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin, o- und p-Toluidin und Phenylhydrazin entstehenden öligen Condensationsproducte gehen durch nascirenden Wasserstoff (Zinkstaub) in *Monomethylanilin*, *Monomethyltoluidine* und *symmetrisches Methylphenylhydrazin* über. *Sd.*

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz in Bettenhausen-Cassel. Verfahren zur Darstellung alkylirter o-Nitroaniline. D. R.-P. Nr. 72253 [2]). — Rückstände der m-Dinitrobenzoldarstellung erwärmt man mit wässeriger Methylaminlösung bezw. mit Anilin etwa eine Stunde lang auf 100 bis 150°, treibt nach dem Uebersättigen mit Alkali die überschüssige Base ab und extrahirt den Rückstand mehrmals mit verdünnter Salz-

[1]) Patentbl. 15, 608. — [2]) Daselbst, S. 25.

säure; reines m-Dinitrobenzol bleibt ungelöst, während aus der sauren Lösung das *alkylirte o-Nitranilin* mittelst Alkali gefällt wird. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Verfahren zur Darstellung nitrirter Basen aus Benzylidenverbindungen primärer aromatischer Monamine. D. R.-P. Nr. 72173 [1]). — Die aus primären Monaminen und Benzaldehyd gewonnenen Benzylidenverbindungen werden in concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 10° mit Salpeter-Schwefelsäure versetzt. Die heiſs gewordene Masse wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. *Sd.*

Moses Kann und Julius Tafel. Ueber α-Phenyläthylamin [2]). — Folgende Derivate dieser schon früher beschriebenen und aus *Acetophenonoxim* oder *-hydrazon* leicht zugänglichen Base sind zur näheren Charakterisirung geeignet: Acetylverbindung Schmelzp. 57°, Benzoylverbindung Schmelzp. 120°, *Phenyläthylharnstoff* Schmelzp. 137°, *Diphenyläthoxamid* Schmelzpunkt ca. 185°. *Dd.*

Ludwig Senfter und Julius Tafel. Ueber γ-Phenylpropylamin und dessen Ueberführung in Allylbenzol [3]). — Die Base entsteht in einer Ausbeute bis zu 50 Proc. der Theorie bei der Reduction des *Zimmtaldehydphenylhydrazons* mit Natriumamalgam und Eisessig. Benzoylverbindung Schmelzp. 57 bis 58°, Harnstoff Schmelzp. 143°, Jodmethylat Schmelzp. 175,5°. Die Destillation der *Trimethylphenylpropylammoniumbase* lieferte neben der tertiären Base (Siedep. 225° unter 754 mm Druck) das Propenyl-1¹-benzen, $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ (Siedep. 174 bis 176°, Dibromid Schmelzp. 65 bis 66°), indem die Doppelbindung zum Benzolkern hinwandert. *Dd.*

J. Fränkel und K. Spiero in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Amidodiphenylaminsulfosäure aus p-Nitrosodiphenylamin. D. R.-P. Nr. 77536 [4]). — Erhitzt man p-Nitrosodiphenylamin in alkalischer Lösung mit Sulfiten, bis die ursprünglich rothgelbe Farbe der Lösung einer miſsfarbenen bräunlichen Platz macht, so erhält man eine neue *Amidodiphenylaminmonosulfosäure.* Diese Säure liefert eine unlösliche, gelblich-grüne Diazoverbindung. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von m-Oxydiphenylaminsulfosäure. D. R.-P. Nr. 76415 [5]). — m-Oxydiphenylamin wird mit 2½ Thln. 66grädiger Schwefelsäure am Wasserbade erwärmt. Die ent-

---

[1]) Patentbl. 15, 10. — [2]) Ber. 27, 2306—2308. — [3]) Daselbst, S. 2309—2313. — [4]) Patentbl. 15, 934. — [5]) Daselbst, S. 722.

stehende *m-Oxydiphenylaminsulfosäure* scheidet sich beim Eingiefsen der Reactionsmasse in Eiswasser gleich in körniger Form ab. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin. D. R.-P. Nr. 74196 [1]). — Durch Verschmelzen von gleichen Theilen p-Amidodialkylanilin mit Resorcin bei 200 bis 220° entsteht glatt das *Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin.* Das entsprechende *Dimethyl-p-amido-m-oxydiphenylamin* krystallisirt in Blättchen, welche bei 99° schmelzen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin. D. R.-P. Nr. 75292 [2]). — Reducirt man o-Toluolazophenetol mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht neben anderen Körpern das *p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin* (Schmelzp. 82°), dessen Chlorhydrat schwer löslich ist. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Basen der Gruppe des Thiochromogens. D. R.-P. Nr. 75674 [3]). — Durch Erhitzen von p-Amidobenzylanilin mit Schwefel auf 170 bis 180° erhält man glatt das *Amidobenzenylamidophenylmercaptan* in reiner Form. Das salzsaure Salz der Base fällt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure als orangegelbes Pulver nieder; das Sulfat der Base ist ein fast unlöslicher, orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Bei 80° schmilzt die Base; bei 240 bis 250° entsteht aus ihr unter Schwefelwasserstoffentwickelung eine neue, fast unlösliche, schwefelhaltige schwache Base, welche noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält. — Nach einem Zusatzpatente Nr. 77355 [4]) lassen sich die beiden Basen durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäure überführen. *Sd.*

C. Böttinger. I. Ueber einige Abkömmlinge des α-Naphtylamins [5]). II. Ueber Di-α-naphtalidocitronensäure. — Der Verfasser beschreibt die α-Naphtalide, die durch Vereinigung von α-Naphtylamin mit folgenden Säuren erhalten werden: *Dichloressigsäure:* α-Naphtalid, Schmelzp. 164°, durch Alkali, Phenylhydrazin u. s. f. leicht aufspaltbar. *Glycerinsäure:* α-Naphtalid, Schmelzp. 137°. *Brenzweinsäure:* α-Naphtalid, Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 149°. *Weinsäure:* α-Naphtalid, Nadeln vom Schmelzp. 210°. *Citronensäure: Di-α-naphtalidocitronensäure*, aus 1 Mol.

---

[1]) Patentbl. 15, 338. — [2]) Daselbst, S. 587. — [3]) Daselbst, S. 609. — [4]) Daselbst, S. 871. — [5]) Chemikerzeit. 18, 483 u. 672.

Säure und 2 Mol. Base bei 140°, Nadeln vom Schmelzp. 187 bis 188°. Essigsäureanhydrid verwandelt diese Säure, anscheinend unter Wasserentziehung, in ein gelb gefärbtes Product. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich Citronensäure nur mit 1 Mol. $\alpha$-Naphtylamin zu dem bei 146° schmelzenden sauren Salz. *Dd.*

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$-Naphtylaminsulfosäuren aus halogensubstituirten Naphtalinsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 72336 [1]). — In den halogensubstituirten Naphtalinsulfosäuren läſst sich das Halogen beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 200 bis 210° leicht durch die Aminogruppe ersetzen. So wurden die *Naphtionsäure* und die *Naphtalidinsulfosäure* (Laurent) dargestellt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_1$-sulfosäure aus $\alpha$-Naphtylamin durch aromatische Amidosulfosäuren. D. R.-P. Nr. 75319 [2]). — Erhitzt man Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, p-Toluidin-m-sulfosäure, m-Toluylendiaminsulfosäure, Benzidinmono- oder -disulfosäure mit $\alpha$-Naphtylamin, so bildet sich in allen Fällen die $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_1$-sulfosäure. — Nach dem Zusatzpatente Nr. 77118 [3]) können bei vorstehendem Verfahren an Stelle der Amidosulfosäuren der Benzolreihe auch Sulfosäuren des $\alpha$- oder $\beta$-Naphtylamins in Verwendung kommen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung der $\alpha_1$-$\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure. D. R.-P. Nr. 72833 [4]). — Bei der Herstellung der *$\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_1$-sulfosäure* durch Erhitzen der naphtionsauren Salze wird ein indifferentes Verdünnungsmittel (Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenylamin, Phenole u. a.) zugesetzt, wodurch wesentlich bessere Ausbeuten erzielt werden. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_3$-$\alpha_4$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 75084 [5]). — Beim Sulfuriren der Acetylverbindung der $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4$-sulfosäure entsteht neben der Acetyl-$\alpha_1$-naphtylamin-$\alpha_2$-$\alpha_4$-disulfosäure noch die isomere *$\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_3$-$\alpha_4$-disulfosäure.* *Sd.*

A. Fischesser u. Co. in Lutterbach. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4$-$\beta_2$-$\beta_3$-trisulfosäure aus $\alpha_1$-Nitronaphtalin-$\alpha_4$-$\beta_2$-disulfosäure mittelst Sulfiten. D. R.-P. Nr. 76438 [6]). — Beim Behandeln gewisser Nitronaphtalinsulfosäuren mit Sulfiten

---

[1]) Patentbl. 15, 25. — [2]) Daselbst, S. 563. — [3]) Daselbst, S. 847. — [4]) Daselbst, S. 158. — [5]) Daselbst, S. 536. — [6]) Daselbst, S. 747.

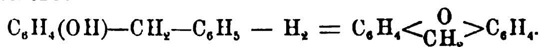
erfolgt neben der Reduction zugleich der Eintritt einer Sulfogruppe in den Naphtalinkern. Auf diese Weise entsteht auch aus der $\alpha_1$-Nitronaphtalin-$\alpha_4$-$\beta_2$-disulfosäure die *$\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4$-$\beta_2$-$\beta_3$-trisulfosäure.* *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$-Nitro-$\alpha$-naphtylamin-$\beta$-sulfosäuren. D. R.-P. Nr. 73502 [1]). — $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_3$- und -$\beta_4$-sulfosäuren werden nitrirt, wodurch die *$\alpha$-Nitro-$\alpha_1$-naphtylamin-$\beta_3$-* und *-$\beta_4$-sulfosäuren* entstehen, welche als gelbe Farbstoffe zu verwenden sind. *Sd.*

G. Tobias in Berlin. Verfahren zur Darstellung von $\beta$-Naphtylamin, $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure und $\beta$-Naphtylsulfaminsäure aus $\beta_1\alpha_1$-Naphtolsulfosäure ($\beta$-Naphtylschwefelsäure). D. R.-P. Nr. 74688 [2]). — Die von Armstrong und Nietzki beschriebene Säure ist nicht als Naphtylschwefelsäure, sondern als eine $\beta_1$-Naphtol-$\alpha_1$-sulfosäure aufzufassen. Wird diese Säure mit Ammoniakwasser 12 Stunden lang auf 210° erhitzt, so erhält man ein Gemenge von *$\beta$-Naphtylamin* und *$\beta$-Naphtylaminsulfosäure.* Erhitzt man die trockenen Salze der letzteren Säure auf 230°, so bilden sich *naphtylsulfaminsaure Salze*; diese Salze spalten leicht Schwefelsäure ab und liefern $\beta$-Naphtylaminsalze. *Sd.*

Sandoz u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidophenylnaphtylamin. D. R.-P. Nr. 73378 [3]). — Schmilzt man (am besten unter Luftabschlufs) unsymmetrisch substituirte aromatische Diamine mit $\alpha$- oder $\beta$-Naphtol zusammen, so entstehen *dialkylirte Amidophenylnaphtylamine*, welche aus Alkohol in Nädelchen krystallisiren. *Sd.*

Otto Fischer und Heinrich Schmidt. Notiz über o-Amidodiphenylmethan [4]). — Diese Base, die die Verfasser früher in Acridin überführen konnten, ist leicht auch in andere tricyklische Verbindungen zu verwandeln. Zersetzt man ihre Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser, so entsteht neben Fluoren das *o-Oxydiphenylmethan*, das, mit Bleioxyd destillirt, kleine Mengen von Xanthen liefert:



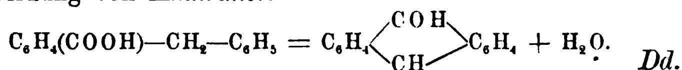
$$C_6H_4(OH){-}CH_2{-}C_6H_5 - H_2 = C_6H_4{<}^{O}_{CH_2}{>}C_6H_4.$$

Das nach der Sandmeyer'schen Reaction in bekannter Weise aus der Base erhaltene Nitril (Oel vom Siedep. 300 bis 305° unter 147 mm Druck) läfst sich durch energische Verseifung in die *o-Benzylbenzoësäure*, Schmelzp. 114°, überführen. Concentrirte

---

[1]) Patentbl. 15, 266. — [2]) Daselbst, S. 465. — [3]) Daselbst, S. 241. — [4]) Ber. 27, 2786—2790.

Schwefelsäure entzieht letzterer beim Erwärmen auf 90° Wasser unter Bildung von *Anthranol*:



*Dd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Reduction von p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung. D. R.-P. Nr. 75261 [1]). — Bei der elektrolytischen Reduction des p-Nitrotoluols in concentrirter schwefelsaurer Lösung entsteht zunächst *p-Amidobenzylalkohol*, welcher sich dann unter dem Einflusse der Schwefelsäure mit noch unverändertem Nitrokörper zu *Nitroamidophenyltolylmethan* condensirt, welches schliefslich bei weiterer Reduction das *Diamidophenyltolylmethan* liefert. Das Nitroamidophenyltolylmethan bildet orangerothe Krystalle vom Schmelzp. 119 bis 120°, dessen Sulfat krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das *Diacetyldiamidophenyltolylmethan* schmilzt bei 220°. *Sd.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Diamidodioxyditolylmethan. D. R.-P. Nr. 75373 [2]). — m-Amidokresol wird bei Gegenwart von Mineralsäuren mit Formaldehyd condensirt. Das entstehende *Diamidodioxyditolylmethan* krystallisirt aus Alkohol, löst sich in Säuren und Alkalien und schmilzt bei 225°. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von aromatisch substituirten Amidodinaphtylmethanen. D. R.-P. Nr. 75755 [3]). — Oxydinaphtylmethane werden mit Anilin und salzsaurem Anilin auf etwa 180° erhitzt. So wird das in grofsen, breiten Nadeln vom Schmelzp. 107° krystallisirende *Diphenyldiamido-β-dinaphtylmethan* aus dem β-Dioxydinaphtylmethan vom Schmelzp. 194° gewonnen. Das bei 253° schmelzende Tetraoxydinaphtylmethan liefert bei gleicher Behandlung das *Tetraphenyltetraamidodinaphtylmethan*, welches bei 157° schmelzende Blättchen bildet. *Sd.*

## Diamine.

F. Anderlini. Ueber die Einwirkung aromatischer Orthodiamine auf die Anhydride einiger zweibasischen Säuren [4]). — Ueber diese Arbeit, die im Jahre 1893 schon in den Atti d. R.

[1]) Patentbl. 15, 537. — [2]) Daselbst, S. 564. — [3]) Daselbst, S. 632. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, I, 140—150.

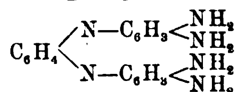
Accad. dei Lincei Rend. erschien, ist bereits im vorigen Jahre[1]) Mittheilung gemacht worden. *Dd.*

C. Loring Jackson und Sidney Calvert. Ueber Bromderivate des m-Phenylendiamins[2]). — Die Bromirung der freien Base oder des Chlorhydrates in wässeriger Lösung führt zu einem *Tribromphenylendiamin* vom Schmelzp. 157°, während das m-Phenylendiacetamid nur in ein Dibromid (Schmelzp. 260°; Diamin Schmelzp. 136°) verwandelt wird, selbst bei Anwendung von überschüssigem Brom. *Dd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin. D. R.-P. Nr. 74782[3]). — Durch Erhitzen von m-Phenylendiamin oder dessen Salzen mit überschüssigem β-Naphtol auf 260°, bis keine Wasser- oder Salzsäureentwickelung mehr merkbar ist, entsteht das *Dinaphtyl-m-phenylendiamin.* Der von Ruhemann[4]) beschriebene Körper hat sich als das *Mononaphtyl-m-phenylendiamin* erwiesen. Das Dinaphtyl-m-phenylendiamin schmilzt bei 191°; es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, leicht jedoch in heifsem Anilin und Aceton, aus welchen es in Nadeln erhalten werden kann. In Salzsäure ist es unlöslich; rauchende Schwefelsäure erzeugt Sulfosäuren. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins. D. R.-P. Nr. 77522[5]). — Durch Sulfuriren des *β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins* erhält man eine *Sulfosäure*, welche die Eigenschaft besitzt, sich direct auf Wolle fixiren zu lassen und unter Einwirkung von Chromsäure eine echte braunschwarze Färbung zu erzeugen. — Nach dem Zusatzpatente Nr. 78317[6]) lassen sich nach vorstehendem Verfahren auch andere β-naphtylsubstituirte Diamine (*β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin, β-Dinaphtylbenzidin*) in Sulfosäuren überführen. *Sd.*

E. Bandrowski. Ueber die Oxydation des Paraphenylendiamins[7]). — Die Oxydation des Diamins in ammoniakalisch-wässeriger Lösung durch den Luftsauerstoff oder durch Ferricyankalium führt zu einem trimolekularen Product, $C_{18}H_{18}N_6$, das wahrscheinlich als *Tetraamidoazophenylen*,



---

[1]) JB. f. 1893, S. 1153. — [2]) Ber. 27, 20. — [3]) Patentbl. 15, 419 u. 420. — [4]) Ber. 14, 2654; JB. f. 1881, S. 463. — [5]) Patentbl. 15, 933. — [6]) Daselbst, S. 1008. — [7]) Ber. 27, 480—486.

anzusprechen ist. Diese Formulirung stützt sich darauf, dafs die Substanz vier Acetylgruppen aufnimmt, und leicht in eine Leukobase, $C_{18}H_{20}N_6$, verwandelt werden kann, die bei der Zinkstaubdestillation reichliche Mengen von Paraphenylendiamin regenerirt. *Dd.*

Hugo Schiff und A. Ostrogovich. Harnstoffderivate des Paraphenylendiamins [1]). — Aus dem Dichlorhydrat dieser Base erhielten die Verfasser durch Kochen mit einer wässerigen Natriumacetatlösung die Monoacetylverbindung, $C_6H_4(NH_2)(NHCOCH_3)$, (Nadeln vom Schmelzp. 162°). Dieselbe kann als Ausgangspunkt zur Darstellung einer Reihe von Harnstoffabkömmlingen der Base dienen, indem einerseits die freie Amidogruppe (4) in geeigneter Weise substituirt wird, andererseits in diesen Harnstoffabkömmlingen der Acetylrest der Amidogruppe 1 durch Kochen mit Salzsäure wieder entfernt und durch verschiedene andere Gruppen ersetzt wird. Auf diese Weise wurden dargestellt: *Acetamidophenylurethan*, $C_6H_4(NHCOCH_3)(NHCO_2C_2H_5)$ (Schmelzp. 202,5°), *Uramidophenylurethan*, $C_6H_4(NHCONH_2)(NHCO_2C_2H_5)$ (Schmelzp. 197 bis 198°), *Acetamidophenylharnstoff* (Schmelzp. 354° corr.), *Amidophenylharnstoff* (Schmelzp. 129 bis 130°); ferner durch Zusammenschmelzen des Acetyl-p-phenylendiamins mit Harnstoff der *Bisacetylamidophenylharnstoff*: $CO(NHC_6H_4NHCOCH_3)_2$ (Schmelzp. 344° corr.). Die Einführung des Oxalsäurerestes in das p-Amidophenylurethan (Schmelzp. 72 bis 73°) bezw. den p-Amidophenylharnstoff liefert: *Urethanophenyloxamäthan*, $C_6H_4(NHCO_2C_2H_5)(NHCOCO_2C_2H_5)$ (Schmelzp. 130 bis 131°), und *Uramidophenyloxamäthan*, $C_6H_4(NHCONH_2)(NHCOCO_2C_2H_5)$ (Schmelzp. 210 bis 211°), denen die Oxamide $C_6H_4(NHCO_2.C_2H_5)(NHC_2O_2NH_2)$ (Schmelzp. 301 bis 302°; Oxanilid, Schmelzp. 351° corr.) und $C_6H_4(NHCONH_2)(C_2O_2NH_2)$ (unschmelzbares, schwer lösliches Pulver) entsprechen. *Dd.*

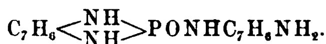
W. A. Noyes und H. H. Ballard. Ueber die Nitrite einiger Aminbasen [2]). — Die Zersetzung des *1,4-Diaminocyklohexannitrits* verläuft beim Kochen einer wässerigen Lösung des Salzes der Hauptsache nach in der Weise, dafs nur eine Amidogruppe angegriffen wird. Demgemäfs fanden die Verfasser als Hauptproducte der Umsetzung *1-Amino-4-hydroxycyklohexan*, dessen Platinat flache, hellgelbe Täfelchen bildet, und die wasserärmere Base *Tetrahydroanilin* (Platinat gelbe Blättchen vom Zersetzungs-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 56—60, 198—202; Ber. **27**, 398—401, 961—963. — [2]) Ber. **27**, 1449—1451; Amer. Chem. J. **16**, 449—457.

punkt 210°). Das Platinat der ersteren Base verwandelt sich unter Wasserabgabe beim Erhitzen in das letztgenannte Salz. In untergeordneter Menge wird bei der Zersetzung des Nitrits auch Dihydrobenzol gebildet. Vergleichende Versuche mit dem Nitrit des alicyklischen *Tetrahydronaphtylamins* ergaben, dafs es sich im Wesentlichen bei der Zersetzung durch kochendes Wasser in neutraler oder schwach saurer Lösung ebenso verhält, wie das 1,4-Diaminocyklohexannitrit. Bei dem Nitrit der entsprechenden aliphatischen Base, des 2,5 Diaminohexans, vollzieht sich die Zersetzung erheblich rascher, als bei der cyklischen Base. *Dd.*

O. Hirschberg. Ueber die Einwirkung von Phosphortri- und -Pentachlorid auf o-Toluylendiamin[1]). — Beide Phosphorchloride verwandeln das aromatische o-Diamin in eine leicht spaltbare Phosphorverbindung, die in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 200° krystallisirt, und wahrscheinlich ein Analogon der Trianilidophosphorsäure darstellt:



Ein einfaches Condensationsproduct von der Zusammensetzung



konnte nicht isolirt werden. *Dd.*

P. Friedländer und S. v. Zakrewski. Ueber 2-3-Naphtylendiamin[2]). — Dies Orthodiamin konnte aus der $\beta$-Naphtol-3-6-disulfosäure (R-Säure) erhalten werden. Dieselbe verliert, mit Aetznatron auf 220 bis 230° erhitzt, den Sulfosäurerest an Stelle 3 und aus der entstandenen Monosulfosäure des 2-3-Dioxynaphtalins wird durch Schwefelsäure 1:3 bei 180 bis 190° die zweite Sulfogruppe unter Bildung des *2-3-Dioxynaphtalins* eliminirt. Blättchen vom Schmelzp. 59°. Concentrirtes Ammoniak verwandelt dasselbe bei 135 bis 140° in das *2-3-Amidonaphtol* (schwach bräunliche Nadeln vom Schmelzp. 234°), während bei 240° das *Diamin* resultirt. Es bildet grauweifse Blätter vom Schmelzp. 191° und ist durch sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Natriumnitrit, Dioxyweinsäure u. s. f. als Orthodiamin charakterisirt. *Dd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1$-$\beta_2$-Naphtylendiamin. D. R.-P. Nr. 73076[3]). — Erhitzt man die Amidonaphtolsulfosäure R mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck, so entsteht das $\beta_1$-$\beta_2$-*Dioxynaphtalin*; wird dieses mit 5 Thln. 30 proc.

---

[1]) Ber. 27, 2178—2180. — [2]) Daselbst, S. 761—765. — [3]) Patentbl. 15, 201.

Ammoniak auf 150° erhitzt, so bildet sich das in Wasser unlösliche, aus Alkohol in bräunlichen Nadeln krystallisirende *Amidonaphtol* vom Schmelzp. 234°. Erhitzt man jedoch das $\beta_1$-$\beta_2$-Dioxynaphtalin mit Ammoniak auf 250°, so erhält man das $\beta_1$-$\beta_2$-*Naphtylendiamin*, welches aus Wasser in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 191° krystallisirt, eine Diacetylverbindung vom Schmelzp. 247° bildet und mit Dioxyweinsäure ein intensiv gelbes Chinazolinderivat liefert. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1$-$\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure. D. R.-P. Nr. 72584 [1]). — Die neue *Naphtylendiamindisulfosäure L* entsteht beim Sulfuriren der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\alpha_3$-sulfosäure. Sie krystallisirt beim Ansäuern der concentrirten Lösung ihres leicht löslichen Natronsalzes in silberglänzenden Blättchen aus. Salpetrige Säure (1 Mol.) führt die Säure in eine *Azimidonaphtalindisulfosäure* über. Durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren entsteht aus der Säure eine neue *Amidonaphtoldisulfosäure L.* *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylendiamin-$\alpha_1$-$\alpha_3$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 72665 [2]). — $\alpha_1$-$\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure liefert bei der Nitrirung mit Salpetersäure eine Dinitrosulfosäure, deren Natronsalz in Wasser leicht löslich ist. Wird diese Dinitrosulfosäure mit Eisenspänen und Essigsäure reducirt, so entsteht in Wasser schwer lösliche *Naphtylendiamin-$\alpha_1$-$\alpha_3$-disulfosäure*, welche durch salpetrige Säure in eine schwer lösliche gelbe Tetrazoverbindung übergeführt werden kann. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von substituirten $\alpha_1$-$\beta_2$-Naphtylendiaminen bezw. deren Sulfosäuren. D. R.-P. Nr. 75296 [3]). — Erhitzt man Naphtylaminsulfosäuren, in welchen die Sulfo- und Amidogruppen in der Metastellung zu einander stehen, mit primären aromatischen Aminen oder deren Salzen auf höhere Temperatur, so gelangt man zu *substituirten Naphtylendiaminen* bezw. deren *Sulfosäuren.* So entsteht aus $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure $\varepsilon$ mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 150 bis 170° eine *Diphenylnaphtylendiaminsulfosäure.* — Nach einem Zusatzpatente Nr. 76414 [4]) können im vorstehenden Verfahren die Naphtylamin-m-sulfosäuren auch durch die $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_2$-$\beta_3$-disulfosäure oder durch die $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_2$-$\beta_4$-disulfosäure ersetzt werden. Die resultirenden Säuren sind in Wasser fast unlöslich [5]). *Sd.*

[1]) Patentbl. 15, 64. — [2]) Daselbst, S. 64. — [3]) Daselbst, S. 563. — [4]) Daselbst, S. 722. — [5]) Siehe ferner Patentbl. 15, 1007; D. R.-P. Nr. 77866.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1$-$\beta_3$-Naphtylendiaminmonosulfosäure. D. R.-P. Nr. 72222 [1]). — Beim Behandeln von $\beta_1$-$\beta_3$-Dioxynaphtalin bei 5° mit der vierfachen Menge monohydratischer Schwefelsäure entsteht eine $\beta_1$-$\alpha_2$-$\beta_3$-Monosulfosäure. Erhitzt man diese Säure mit der vierfachen Menge 20 proc. Ammoniaks unter Zusatz von 1 Thl. Chlorammonium 12 Stunden lang auf 200°, so erfolgt die Umwandlung in die *$\beta_1$-$\beta_3$-Naphtylendiamin-$\alpha_2$-sulfosäure*, welche sich beim Ansäuern als krystallinisches Pulver abscheidet. Die Salze besitzen eine grofse Krystallisationsfähigkeit. Mit salpetriger Säure entsteht eine schwer lösliche Tetrazoverbindung. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des $\alpha_1$-$\alpha_2$-Acetnaphtylendiamins. D. R.-P. Nr. 74177 [2]). — Durch Nitrirung und Reduction (mit Eisen und Essigsäure) der Acetylverbindungen der $\alpha_1$-$\beta_3$- oder $\alpha_1$-$\beta_4$-Naphtylaminsulfosäuren gelangt man zu *Acetylnaphtylendiaminsulfosäuren*, welche, sowie die intermediär entstehenden *Nitroacetylnaphtylaminsulfosäuren*, werthvolle Azofarbstoffcomponenten sind. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl-p-diamidodiphenyl-$\beta_1$-$\beta_4$-naphtylendiamin. D. R.-P. Nr. 75044 [3]). — $\beta_1$-$\beta_4$-Dioxynaphtalin und p-Amidodimethylanilin liefern beim Erhitzen auf 200 bis 220° das *Tetramethyl-p-diamidodiphenyl-$\beta_1$-$\beta_4$-naphtylendiamin* (Krystalle vom Schmelzp. 180°). *Sd.*

Otto Stein. Ueber das p-Diamidodiphenylmethansulfon [4]). — Diese Verbindung ist das Product der Sulfurirung des p-Diamidodiphenylmethans mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Sie bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 217° und zeichnet sich durch eine höchst empfindliche blaue Farbenreaction aus, die durch Spuren von salpetriger Säure hervorgerufen wird. *Dd.*

Joh. Pinnow. Ueber Tetramethyldiamidodiphenylmethan [5]). — Die Nitrosirung dieser Base erweist sich als eine complicirtere Reaction, indem sich folgende Producte herausarbeiten lassen: *p-Nitrodimethylanilin* (Schmelzp. 58°), ein *mono-Nitroderivat* (Schmelzp. 102°) und ein *Dinitroderivat* (Schmelzp. 123 bis 124°) der *Diphenylmethanbase*, das verschieden ist von einem mit Salpeterschwefelsäure erhaltenen Dinitroproduct (Schmelzp. 191,5°). Ersteres ist wahrscheinlich die Ortho- $[N(CH_3)_2 : NO_2 = 1:2]$,

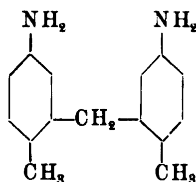
---

[1]) Patentbl. 15, 24. — [2]) Daselbst, S. 419. — [3]) Daselbst, S. 466. — [4]) Ber. 27, 2806—2807. — [5]) Daselbst, S. 3161—3167.

letzteres die Metaverbindung, da das entsprechende Diamin (Schmelzp. 142°) sich als Metadiamin erweist. Auch höher nitrirte Producte lassen sich erhalten, wobei wiederholt die Beobachtung gemacht wurde, dafs Salpetersäure und salpetrige Säure eine Methylgruppe des Dimethylaminrestes verdrängen unter Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen. So lieferte z. B. das *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* mit Nitrit und concentrirter Salzsäure ca. 10 Proc. an *Dimethyldinitrosamidodiphenylmethan*, Nadeln vom Schmelzp. 101,5°. Formaldehyd verwandelt die Tetramethylbase in ein hochmolekulares, nicht krystallisirendes Product von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{22}N_2)_x$, dessen Constitution nicht ermittelt werden konnte. *Dd.*

M. Schöpff. Condensationen mit Formaldehyd [1]). — Aehnlich den Aminen und Phenolen lassen sich auch Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrophenole und Carbonsäuren nach den Versuchen des Verfassers mittelst Formaldehyd in Diphenylmethanabkömmlinge überführen. So erhält man beim Stehen einer Lösung von Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure mit 40 Proc. Formaldehyd *m-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzp. 174°). Das entsprechende *Diamin* schmilzt bei 47 bis 48°. Der Eintritt der Hydroxylgruppe erleichtert die Condensation bedeutend, auch die Carbonsäuren des Benzols reagiren leichter als die Nitrokohlenwasserstoffe. In die Benzoësäure tritt der Methylenrest in Metastellung ein, da die Säure verschieden ist von der bekannten Ortho- und der aus dem p-Diamidodiphenylmethan leicht über die Diazoverbindung zu erhaltenden Paraverbindung: *Diphenylmethan-o-carbonsäure*: Schmelzp. 254,5°; *Diphenylmethan-m-carbonsäure*: Schmelzp. 220 bis 225°, vorher erweichend; *Diphenylmethan-p-carbonsäure*: Schmelzp. 290°. *Dd.*

Hugo Weil. Condensationen mit Formaldehyd [2]). — Die Arbeit behandelt ebenfalls die im vorstehenden Referat beschriebenen Condensationen. Bemerkt sei, dafs das *m-Diamidoditolylmethan*, das Reductionsproduct des aus p-Nitrotoluol erhaltenen Diphenylmethanderivates, bei 98 bis 100° schmilzt und als Metaverbindung




[1]) Ber. 27, 2321—2326. — [2]) Daselbst, S. 3314—3316.

aufzufassen ist, da es nicht in ein Acridinderivat übergeführt werden kann. Der Schmelzpunkt der *Diphenylmethan-m-dicarbonsäure* (aus Benzoësäure) liegt nach Verfasser bei 254° (nicht 220°, vergl. vorstehendes Referat). *Dd.*

## Benzidingruppe.

M. Jaffé. Ueber das Benzidinsenföl[1]). — Zur Darstellung der Verbindung wird zweckmäfsig trockenes Benzidin mit einem geringen Ueberschufs an Thiophosgen bei 180° digerirt. Ausbeute 50 Proc. der Theorie, weifse Nadeln vom Schmelzp. 203°. Basen verwandeln das Senföl, je nach den in Reaction tretenden Mengenverhältnissen, in normale Diharnstoffe oder hochschmelzende cyklische Harnstoffe:



Die betreffenden Ammoniakverbindungen schmelzen bei über 300° bezw. bei 120°. *Dd.*

Carl Otto Weber. Echtfärbung der Baumwolle mit Benzidinfarbstoffen[2]). — Der Verfasser giebt ein Referat über seine an anderer Stelle[3]) entwickelten Ansichten über die Bildung und Wichtigkeit der Farblacke, zumal für die Verwendung von Benzidinfarbstoffen, und stellt Untersuchungen in Aussicht über das Verhalten von sulfurirten Farbstoffen zu den Proteïdsubstanzen der Wolle, denen wahrscheinlich eine wichtige Rolle bei dem Färbeprocefs zuzuschreiben ist. *Dd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Benzidin und seinen Homologen mit p-Nitrotoluolsulfosäure. D. R.-P. Nr. 75326[4]). — Benzidin und seine Homologen condensiren sich mit p-Nitrotoluolsulfosäure unter dem Einflusse kaustischer Alkalien (Natronlauge von 45° Bé.) glatt zu *Orangefarbstoffen*, welche die Eigenschaften wirklicher Azofarbstoffe aufweisen und sich diazotiren lassen. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Basen. D. R.-P. Nr. 78162[5]). — Beim Erhitzen von Benzidin mit Schwefel und p-Toluidin entstehen *geschwefelte Basen*, welche je nach der Menge des verwendeten p-Toluidins verschiedene Zusammensetzung haben. *Sd.*

---

[1]) Ber. 27, 1557—1561. — [2]) Chemikerzeit. 18, 528—529, 563—564. — [3]) Polytechn. Journ. 1893, Heft 7 u. 8; Färberzeit. 1894. — [4]) Patentbl. 15, 563. — [5]) Daselbst, S. 1008.

Hugo Schiff und A. Ostrogovich. Einige Reactionen des Orthotolidins [1]). — Zur Reinigung des technischen o-Tolidins empfiehlt sich das in Wasser schwer lösliche (1:112,4 bei 12°) Monochlorhydrat der Base, das aus dem Dichlorhydrat durch Umsetzen mit Natriumacetat erhalten wird. Das Salz wird durch Wasser zum Theil hydrolytisch gespalten; mit Essigsäureanhydrid und Chlorkohlensäureester liefert es die Diacetylverbindung (Schmelzp. 311°) bezw. das Diurethan (Schmelzp. 190°). *Dd.*

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und Anilin mit Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 72431 [2]). — Condensirt man Formaldehyd (1 Mol.), Tolidin (1 Mol.) und salzsaures Anilin (1 Mol.) [3]), so erhält man eine neue *Base*, $NH_2 . C_6H_4-CH_2-NH-C_7H_6 . C_7H_6 . NH_2$, welche bei 50 bis 55° schmilzt, sich in heifsem Alkohol und Benzol leicht, in Aether beinahe gar nicht auflöst und die ein leicht in Wasser lösliches Sulfat und Chlorhydrat liefert. Diazotirt man die Base und kuppelt die Tetrazoverbindung mit Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, so entstehen werthvolle *Disazofarbstoffe.* Dianisidin liefert unter den gleichen Verhältnissen eine ähnliche Base. *Sd.*

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und m- oder p-Phenylendiamin mittelst Formaldehyd. D. R.-P. Nr. 74386 [4]). — Man erhitzt ein Gemisch von Dianisidin oder Tolidin (1 Mol.), Formaldehyd (1 Mol.) und basisch salzsaurem Phenylendiamin. Dianisidin liefert so die *Base* $NH_2 . C_6H_4NH-CH_2-NH-C_6H_3(OCH_3)-C_6H_3(OCH_3)-NH_2$. — Nach einem Zusatzpatente Nr. 74642 [5]) lassen sich im vorstehenden Verfahren die Diamine durch Amidophenole ersetzen, wodurch man schwächere unsymmetrische Basen erhält. *Sd.*

---

## Phenole.

### Phenole mit einem Atom Sauerstoff.

A. Béhal und E. Choay. Ueber die Schmelz- und Siedepunkte einiger Phenole und ihrer Benzoyläther [6]). — Die aufgeführten Phenole werden durch Diazotiren der entsprechenden

[1]) Ann. Chem. **278**, 375—379. — [2]) Patentbl. 15, 41. — [3]) Vgl. daselbst **14**, 262. — [4]) Daselbst **15**, 365. — [5]) Daselbst, S. 419. — [6]) Compt. rend. **118**, 1211—1213; J. Pharm. Chim. [5] **30**, 5—7; Bull. soc. chim. [3] **11**, 602—604.

Amine, die Benzoylverbindungen (Benzoate) nach der Methode von Baumann[1]) hergestellt. Die Benzoylverbindungen krystallisiren sehr gut, mit Ausnahme des flüssigen o-Kresolbenzoats, sie lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sind unlöslich in Wasser und geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Die neu ermittelten Zahlen sind nachstehend zusammengestellt:

| | Phenole | | Benzoate derselben | |
|---|---|---|---|---|
| | Schmelzp. | Siedep. | Schmelzp. | Siedep. |
| Phenol | 42,5 bis 43,0° | 178,5° | 69° | 298 bis 299° |
| o-Kresol | 30° | 188,5° | flüssig | 307° |
| m-Kresol | 4° | 200° | 54° | 313 bis 314° |
| p-Kresol | 36,5° | 199° | 71,5° | 315,5 bis 316° |
| o-Aethylphenol | flüssig | 202 bis 203° | 38° | 314 bis 315° |
| m-Aethylphenol | — 4° | 214° | 52° | 322 bis 323° |
| p-Aethylphenol | 45 bis 46° | 218,5 bis 219° | 59 bis 60° | 328° |
| o-Xylenol (1, 2, 3) | 73° | 212 bis 213° | 58° | 326 bis 327° |
| o-Xylenol (1, 2, 4) | 65° | 222° | 58,5° | 333° |
| p-Xylenol | 75° | 208 bis 209° | 61° | 318 bis 319° |
| m-Xylenol (1, 3, 4) | 25° | 208 bis 209° | 38,5° | 321° |
| m-Xylenol (1, 3, 5) | 63° | 218° | 24° | 326° |

*Se.*

Ed. Desesquelle. Ueber die Quecksilberverbindungen der Phenole und einige ihrer Derivate[2]). — Beim Mischen schwach erwärmter wässeriger Lösungen von Kaliumphenolat (1 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher beim Schütteln der Flüssigkeit schnell gelb und nach 48 stündigem Stehenlassen ganz weifs wird. Wird die Lösung dieses Niederschlages in kochendem 95 grädigem Alkohol abgekühlt, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen und in schmelzendem Phenol, sowie in einer siedenden wässerigen oder alkoholischen Phenollösung sehr leicht löslich sind. Es entsteht so die *Verbindung* $Hg<^{Cl}_{OC_6H_5}$ *(chlorirtes Quecksilberphenolat)*. Läfst man dagegen eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid (1 Mol.) auf überschüssiges Kaliumphenolat (8 Mol.) in wässeriger Lösung einwirken und filtrirt von dem entstehenden Niederschlage ab, so scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates die *Verbindung*

[1]) JB. f. 1886, S. 1426 f. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 227—235; Bull. soc. chim. [3] 11, 263—269.

$Hg<^{OH}_{OC_6H_5}$, *(Quecksilberhydroxyphenolat)* aus, ein weifslicher Niederschlag, der aus farblosen, sternförmig angeordneten, prismatischen Krystallen besteht, welche in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. unlöslich, in kochendem Phenol löslich sind. Durch Essigsäure wird das Quecksilberhydroxyphenolat in die *Verbindung* $Hg<^{O.C_2H_3O}_{O.C_6H_5}$ *(Quecksilberacetatphenolat)* übergeführt, farblose, prismatische Krystalle, welche in Wasser sehr wenig, in Essigsäure sehr leicht löslich sind. — Die Quecksilberverbindungen des $\beta$-Naphtols lassen sich leichter, wie die des Phenols herstellen. Die *Verbindung* $Hg<^{Cl}_{OC_{10}H_7}$ *(chlorirtes Quecksilber-$\beta$-naphtolat)* bildet sich beim Mischen einer wässerigen Lösung von $\beta$-Naphtolnatrium oder $\beta$-Naphtolkalium (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid (1 Mol.) in der Kälte, sie scheidet sich aus ihrer alkoholischen Lösung in farblosen, prismatischen Krystallen ab, welche sich am Lichte schnell färben, gegen 193 bis 194° unter Zersetzung schmelzen und in Aether wenig, in Wasser sehr wenig löslich sind. Wendet man bei der Ausführung vorstehender Reaction auf 1 Mol. Quecksilberchlorid 2 Mol. $\beta$-Naphtolnatrium an, so entsteht *Quecksilber-$\beta$-naphtolat*, $Hg(OC_{10}H_7)_2$, ein schwach gelblicher, schnell weifs werdender Niederschlag, der in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist, sich aber aus Phenol umkrystallisiren läfst, dann bei 137° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unter Bildung eines fluorescirenden Körpers zersetzt. Essigsäure wirkt, auch in der Kälte, auf Quecksilber-$\beta$-naphtolat unter Bildung der *Verbindung* $Hg<^{O.C_2H_3O}_{O.C_{10}H_7}$ *(Quecksilberacetat-$\beta$-naphtolat)* ein, welche sich aus Essigsäure in farblosen, prismatischen, in Wasser sehr wenig löslichen Krystallen abscheidet. — Die Darstellung des *Quecksilberphenolats*, $Hg(OC_6H_5)_2$, gelang dagegen nicht. *Se.*

J. Herzig. Ueber die Aetherificirung der aromatischen Hydroxylgruppe [1]). — Bezugnehmend auf die Mittheilung von V. Meyer und Sudborough [2]) über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren wird darauf hingewiesen, dafs bei der *Salicylsäure* die Carboxylgruppe hemmend auf die Aetherificirung des Hydroxyls mittelst Kalihydrat und Jodalkyl zu wirken

---

1) Ber. 27, 2119—2121. — 2) Ber. 27, 1580; siehe diesen JB. unter aromatische Säuren.

scheint [1]). Carboxyl und Hydroxyl hindern sich demnach gegenseitig, wenn auch nicht quantitativ, an der Aetherification. — Die Hydroxylgruppe der theilweise alkylirten Oxyxanthone läfst sich durch die Acetylirung nachweisen. Nach dem Eintritt von zwei Atomen Brom in das Molekül läfst sich die Hydroxylgruppe nicht mehr acetyliren. Im *Dibromtetraäthylquercetin* ist das Hydroxyl weder durch Alkyliren, noch durch Acetyliren nachweisbar. *Se.*

Hugo Eckenroth und Karl Kock. I. Zur Kenntnifs des thiokohlensauren Diphenylesters [2]). — II. Zur Kenntnifs des thiokohlensauren Diphenylesters und seiner Homologen [3]). — *Diphenylthiocarbonat*, $C_6H_5.O.CS.OC_6H_5$, fällt als weifser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von *Thiophosgen*, $CSCl_2$, zu in Natronlauge gelöstem und mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser verdünntem *Phenol* aus. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, weifsen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 106°, die in Wasser unlöslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei mehrstündigem Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf 120° in *s-Dibromdiphenylthiocarbonat*, weifse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 177°, übergehen. Durch Natronlauge wird diese Dibromverbindung zu *p-Monobromphenol* (Schmelzp. 64°) verseift. Durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen wird das Diphenylthiocarbonat in Thioharnstoff, bezw. zusammengesetzte Thioharnstoffe übergeführt: $CS(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 = CS(NH_2)_2 + 2C_2H_5OH$. Bei der Destillation von Diphenylthiocarbonat (1 Mol.) und Natriumäthylat (1 Mol.) im Wasserstoffstrome entsteht nicht die erwartete Thiosalicylsäure, sondern *Aethylsulfid* neben Phenolnatrium und Kohlensäure. Aus der beim Destilliren von Diphenylthiocarbonat und Thiocarbanilid bei 190 bis 200° übergehenden, stark lichtbrechenden, wasserhellen Flüssigkeit, einem Gemenge von Phenylsenföl mit Phenol, scheidet sich nach etwa zwei Monaten *Phenylthiocarbaminsäurephenylester*, weifse, bei 147° schmelzende Krystalle, ab. Dagegen entstehen bei der Einwirkung von p-Ditolylthioharnstoff auf Diphenylthiocarbonat nur Phenol und *p-Tolylsenföl*. Quecksilberoxyd, in geschmolzenes Diphenylthiocarbonat eingetragen, wirkt entschwefelnd. Dem Reactionsproducte läfst sich durch absoluten Alkohol *Diphenylcarbonat* (weifse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 78°) entziehen. Dieselbe Ver-

[1]) Vgl. JB. f. 1884, S. 194, 904 f.; ferner JB. f. 1893, S. 1449 (Herzig); Monatsh. Chem. 14, 39—52. — [2]) Ber. 27, 1368—1371. — [3]) Daselbst, S. 3410—3412.

bindung entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylthiocarbonat. — Die Homologen des Diphenylthiocarbonats werden durch Einwirkung von Thiophosgen auf die wässerige, alkalische Lösung der Natriumsalze der homologen Phenole hergestellt. Aus p-Kresolnatrium (alkalische Lösung) und Thiophosgen entsteht das *p-Dikresylthiocarbonat*, $C_7H_7O.CS.OC_7H_7$, zunächst als ein gelblicher Niederschlag, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, in weifse, bei 132° schmelzende, in kaltem Aether sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol leicht lösliche Nadeln übergeht. *Dithymylthiocarbonat*, $C_{10}H_{13}O.CS.OC_{10}H_{13}$, aus Thymolnatrium und Thiophosgen gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 110°; *β-Dinaphtylthiocarbonat*, $C_{10}H_7O.CS.OC_{10}H_7$, entsteht aus β-Naphtolnatrium (stark verdünnte alkalische Lösung) und Thiophosgen in Form eines sehr voluminösen Niederschlages, der beim Trocknen in ein röthliches Pulver übergeht und sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Benzols, nur in sehr geringer Menge löst. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in schneeglänzenden, bei 212° schmelzenden Blättchen, setzt sich mit Anilin zu *Thiocarbanilid* und β-Naphtol um und liefert, mit Brom und etwas Wasser zehn Stunden lang auf 150° erhitzt, *Dibrom-β-dinaphtylthiocarbonat*, ein schwach röthliches Pulver, das aus Eisessig in mikroskopisch kleinen Blättchen vom Schmelzp. 171° krystallisirt. *Se.*

Franz Loth und A. Michaelis. Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige organische Verbindungen [1]). — Ueber das Verhalten des *Thionylchlorids* [2]) zu den Methyl- und Aethyläthern des Phenols und der beiden Naphtole ist Folgendes mitzutheilen: *1. Thionylchlorid und Anisol.* *Thioanisol*, $S(C_6H_4OCH_3)_2$, entsteht auf Zusatz von käuflichem, sogenanntem französischem Aluminiumchlorid (10 g) zu einer Mischung von *Anisol* (25 g) und Thionylchlorid (20 g). Die sehr heftige Reaction, bei der Salzsäure und Schwefeldioxyd entweichen, wird durch Abkühlen in Eiswasser gemäfsigt. Das schliefslich erhaltene Thioanisol krystallisirt aus Benzol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 46°. Das Thionylchlorid wirkt in diesem Falle wie ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefeldioxyd. Durch directes Bromiren des Thioanisols in Eisessiglösung bildet sich *Tetrabromthioanisol*, $S(C_6H_2Br_2.OCH_3)_2$, farblose, bei 132° schmelzende Nadeln, die am schönsten aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol kry-

[1]) Ber. 27, 2540—2548. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, S. 1866; f. 1890, S. 981, 1248.

stallisiren. Wird Thioanisol tropfenweise und unter Kühlung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 versetzt, so entsteht *Thionylanisol*, $SO(C_6H_4OCH_3)_2$, welches sich aus heifsem Alkohol in durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten, rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzp. 96° abscheidet. Das *Tetrabromthionylanisol*, $SO(C_6H_2Br_2.OCH_3)_2$, schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 155° läfst sich durch Oxydation des Tetrabromthioanisols mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) bei 60° erhalten. *Anisolsulfon*, $SO_2(C_6H_4OCH_3)_2$, bildet sich bei der Oxydation von in Eisessig gelöstem Thioanisol (3 Mol.) mit Kaliumpermanganat (4 Mol.), es krystallisirt aus Aetheralkohol in glänzenden, durchsichtigen Nädelchen vom Schmelzp. 120°, welche in Wasser unlöslich sind und beim Bromiren in Eisessiglösung ein *Monobromanisolsulfon*, $SO_2(C_6H_4OCH_3)(C_6H_3Br.OCH_3)$, liefern. Letzteres krystallisirt aus Alkohol-Benzol in perlmutterglänzenden, bei 170° schmelzenden Blättchen. — *2. Thionylchlorid und Phenetol.* Das Thionylchlorid wirkt auf Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ähnlich wie auf Anisol ein. Das zuerst entstehende Thiophenetol läfst sich zu Thionylphenetol und zu Phenetolsulfon oxydiren. Die betreffenden Phenetolverbindungen werden ebenso wie die vorstehend beschriebenen Anisolverbindungen dargestellt. — *Thiophenetol*, $S(C_6H_4OC_2H_5)_2$, bildet farblose, bei 55° schmelzende Krystalle des quadratischen Systems, die in Wasser unlöslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. *Tetrabromthiophenetol*, $S(C_6H_2Br_2.OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol-Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 142°. — *Thionylphenetol*, $SO(C_6H_4OC_2H_5)_2$, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, es krystallisirt in durchsichtigen Rhomboëdern vom Schmelzp. 116°. *Phenetolsulfon*, $SO_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$, scheidet sich aus Alkohol in glänzenden, glimmerartigen Blättchen vom Schmelzp. 263° ab, das *Monobromphenetolsulfon*, $SO_2(C_6H_4OC_2H_5)(C_6H_3Br.OC_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol-Benzol in milchweifsen, bei 185° schmelzenden Blättchen. — *3. Thionylchlorid und die Naphtoläther.* Thionylchlorid reagirt mit den α-Naphtoläthern direct ohne Zusatz von Chloraluminium; bei den β-Naphtoläthern mufs die Reaction durch etwas Aluminiumchlorid eingeleitet werden. Der *α-Thionaphtolmethyläther*, $S(C_{10}H_6.OCH_3)_2$, durch Eintropfen von Thionylchlorid (8 g) in α-Naphtolmethyläther (15 g) hergestellt, ist in Chloroform leicht löslich und scheidet sich aus demselben in gut ausgebildeten, bei 135° schmelzenden Rhomboëdern ab. Dagegen ist der aus α-Naphtoläthyläther (17 g) und Thionylchlorid (5 g) gewonnene *α-Thionaphtol-*

*äthyläther*, $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$, in Chloroform schwer löslich, er scheidet sich aus Benzol-Petroläther in glänzenden, durchsichtigen, bei 153° schmelzenden Krystallen ab. Der *β-Thionaphtolmethyläther*, $S(C_{10}H_6OCH_3)_2$, krystallisirt aus Benzol in durchsichtigen, perlmutterartig aussehenden Blättchen, der *β-Thionaphtoläthyläther*, $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$, scheidet sich aus Benzol-Chloroform in glänzenden, klaren, bei 195° schmelzenden Krystallen ab. — Thionylchlorid (1 Mol.) wirkt auf in Benzol gelöstes *Thionylbenzol* (1 Mol.) bei etwa 40° heftig unter Bildung von *Monochlorthiobenzol* ein, welches, in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt, in *Bromchlorthiobenzol* übergeht. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, sternartig gruppirten Täfelchen vom Schmelzp. 110°. — Aus Thionylchlorid und *Benzaldehyd* entsteht *Benzalchlorid* in guter Ausbeute. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Aceton, sowie auf Acetophenon konnten keine gut charakterisirten und krystallisirbaren Verbindungen erhalten werden. *Se.*

R. Auwers und K. Haymann. Ueber das Verhalten der Natriumsalze von Phenolen gegen Mono- und Dichloressigester[1]. — Zur Gewinnung des *Diphenoxylessigsäureäthylesters*, $(C_6H_5O)_2CH.COOC_2H_5$, wird eine Lösung von *Phenol* (2 Mol.) und Natrium (2 At.) in Alkohol mit *Dichloressigester* (etwas mehr wie 1 Mol.) versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und der sich als Oel abscheidende Diphenoxylessigsäureäthylester durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt, wobei der reine Ester unter 28 mm Druck bei 208° als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel übergeht. Durch kurzes Kochen dieses Esters mit 10proc. Natronlauge und Zersetzen des entstehenden Natriumsalzes mit Schwefelsäure entsteht die *Diphenoxylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_4$, welche aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin in seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 91° krystallisirt. Das *Amid* der Diphenoxylessigsäure, $C_{14}H_{13}NO_3$, aus Diphenoxylessigester (1 Vol.) und concentrirtem wässerigem Ammoniak (2 Vol.) herstellbar, krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 108° schmelzenden Blättchen. *Dibromdiphenoxylessigsäure*, $(BrC_6H_4O)_2CH.COOH$, entsteht beim Eintropfen einer wässerigen Bromlösung zu einer heifsen Lösung von Diphenoxylessigsäure in Eisessig als ein weifser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig in feine

[1] Ber. 27, 2795—2806.

Nädelchen vom Schmelzp. 151° übergeht. — Der durch Erwärmen von *α-Naphtol* (2 Mol.), Natrium (2 At.) und *Dichloressigester* ($1^1/_2$ Mol.) in alkoholischer Lösung bis zum Eintreten der neutralen Reaction entstehende *α-Dinaphtoxylessigester*, ein zähes Oel, wurde nicht rein dargestellt, sondern durch andauerndes Kochen mit Natriumalkoholat in *α-dinaphtoxylessigsaures Natrium* übergeführt. Die aus dem Natriumsalze durch verdünnte Schwefelsäure in stark verharztem Zustande ausgefällte *α-Dinaphtoxylessigsäure* wurde durch nochmalige Ueberführung in ihr schwer lösliches Natriumsalz, völlige Reinigung desselben und Zersetzung seiner heifsen wässerigen Lösung mit heifser verdünnter Schwefelsäure in reinem Zustande gewonnen. Die *α-Dinaphtoxylessigsäure*, $(C_{10}H_7O)_2CH.COOH$, krystallisirt aus siedendem Eisessig in glänzenden, bei 174° schmelzenden Prismen, ihr *Natriumsalz*, $C_{22}H_{15}NaO_4$, scheidet sich aus heifsem Wasser in seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nädelchen ab. Auch der aus *β-Naphtolnatrium* und *Dichloressigester* entstehende *β-Dinaphtoxylessigester* mufste mittelst Natriumalkoholat verseift und die *β-Dinaphtoxylessigsäure* aus ihrem zuvor gereinigten Natriumsalze abgeschieden werden. Die aus heifsem Eisessig umkrystallisirte Säure bildet Prismen vom Schmelzp. 134°. — Aus der alkoholischen Lösung von *o-Bromphenol* (1 Mol.), Natrium (1 At.) und *Monochloressigester* (etwas mehr wie 1 Mol.) läfst sich in der angegebenen Weise der *o-Bromphenoxylessigsäureäthylester*, $BrC_6H_4O.CH_2.COOC_2H_5$, eine unter 16 mm Druck zwischen 160 bis 170° destillirende Flüssigkeit, gewinnen. Die aus ihrem Ester nach dem Verseifen mit wässerigem Alkali gewonnene *o-Bromphenoxylessigsäure*, $C_8H_7BrO_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 142,5 bis 143°, ihr *Amid*, $C_8H_8BrNO_2$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 151° ab. Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus der o-Bromphenoxylessigsäure blieben erfolglos. Bei der Destillation zersetzt sich die Säure vollständig, ihr Amid läfst sich dagegen zwischen 250 und 300° unter ganz geringer Zersetzung destilliren. — Aus dem durch Erwärmen von *Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl)* (1 Mol.), Natrium (1 At.) und *Monochloressigester* ($1^1/_4$ Mol.) in alkoholischer Lösung gewonnenen *Salicyloxylessigester* liefs sich nach dem Verseifen mit kochender Natronlauge die *Salicyloxylessigsäure*, $COOH.C_6H_4.O.CH_2.COOH$[1]), gewinnen. Die Säure

[1]) JB. f. 1884, S. 1042 (Rössing).

schmilzt bei 191,5 bis 192°, sie krystallisirt aus siedendem Benzol in Nadeln, aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen. In analoger Weise entsteht aus *Guajacolnatrium* und *Monochloressigester* zunächst *Guajacoxylessigsäureester*, $C_{11}H_{14}O_4$, ein unter 27 mm Druck zwischen 175 und 179° übergehendes, farbloses, wasserhelles Oel, hieraus durch Verseifen mit Natronlauge, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol die *Guajacoxylessigsäure*, $C_9H_{10}O_4$ [1]), glänzende, weifse Nädelchen vom Schmelzp. 121°. Das *Amid* dieser Säure, $C_9H_{11}NO_3$, scheidet sich aus heifsem Benzol in weifsen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden, bei 138° schmelzenden Krystallen aus. — Aus *Thiophenol* und *Dichloressigester* entsteht nicht die *Dithiodiphenylessigsäure* [2]), sondern das *Phenyldisulfid*. — Die Phenole reagiren somit in Form ihrer Natriumsalze mit Dichloressigester in analoger Weise, wie mit Monochloressigester [3]), indem die entsprechenden zweifach substituirten Essigsäuren entstehen. Die Reaction versagt jedoch unter den eingehaltenen Bedingungen oder wird wenigstens sehr erschwert, sobald sich aufser dem Phenolhydroxyl ein weiterer negativer Substituent, z. B. eine Nitro-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe im Benzolkern befindet. Wird der negative Charakter eines Substituenten abgeschwächt oder aufgehoben, so tritt die Reaction in normaler Weise ein [4]). *Se.*

W. Gibbs und E. T. Reichert. Systematische Untersuchung der Wirkung verwandter chemischer Verbindungen auf den Thierkörper [5]). — Die Ergebnisse früherer Arbeiten [6]) über denselben Gegenstand werden folgendermafsen zusammengefafst. *Brenzcatechin* wirkt hauptsächlich auf das Rückenmark, bedeutend stärker wie Phenol. *Resorcin* wirkt schwächer, *Hydrochinon* beinahe ebenso stark, als Brenzcatechin. Die *Kresole* lähmen die Gefühls- und Bewegungsnerven; *o-* und *p-Kresol* schwächen aufserdem die Herzthätigkeit, *m-Kresol* nicht. Dagegen wirkt letzteres stärker auf das vasomotorische System. — Die giftige Wirkung der *Nitrophenole* steigt von der o- bis zur p-Verbindung, beschränkt sich aber auf den Blutumlauf, auf das Nervensystem sind die drei Nitrophenole fast ohne Einflufs. *o-* und *m-Nitrophenol* setzen die Körpertemperatur herab, *p-Nitrophenol* erhöht

---

[1]) Auch von Cutolo (Gazz. chim. ital 24, I, 63) aus Guajacol, Monochloressigsäure und Natronlauge dargestellt; vgl. diesen JB. unter Phenolen mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff. — [2]) JB. f. 1892, S. 1702 f. — [3]) Vgl. JB. f. 1859, S. 361 (Heintz); JB. f. 1879, S. 695. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 820 (Bischoff u. Walden); Ber. 27, 1491. — [5]) Amer. Chem J. 16, 443—449. — [6]) JB. f. 1891, S. 2323.

sie. *Di*- und *Trinitrophenol* wirken ähnlich wie die Mononitrophenole, aber stärker. *Mononitro*- und *m-Dinitrobenzol* wirken ähnlich wie die entsprechenden Nitrophenole, aber schwächer. — Die *Nitroaniline* wirken im Gegensatz zu Anilin nur ganz schwach auf das Nervensystem, dagegen wirken sie auf das Hämoglobin des Blutes, und zwar die p-Verbindung am stärksten, dann folgen die o- und die m-Verbindung. — Auch von den *Toluidinen* wirkt die p-Verbindung am stärksten, die o-Verbindung am schwächsten. Die drei Toluidine verwandeln das *Hämoglobin* in *Methämoglobin* und wirken durch Hemmung der Athmung tödtlich. *Se.*

O. Helmers in Hamburg. Verfahren zum Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen u. s. w. in Wasser. D. R.-P. Nr. 76133[1]. — Phenole, Campher, Jod u. s. w. können in Wasser löslich gemacht werden, indem man sie mit dem wasserlöslichen Bestandtheile des Productes vermischt, das man durch Behandlung gewisser, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltender Mineral- oder Harzöle mit Schwefelsäure erhält. *Sd.*

A. Bach. Ist die Veränderung des Phenols durch Einwirkung des Lichtes von der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd abhängig?[2]. — Der Verfasser untersuchte die Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit auf reines *Phenol* einerseits bei Gegenwart von luftfreier Kohlensäure, andererseits bei Gegenwart von kohlensäurefreier Luft. Im ersten Falle trat eine tiefbraune Färbung des Phenols ein, ohne dafs sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen liefs; im zweiten Falle färbte sich das Phenol nur schwach gelbbräunlich, gab aber beim Schütteln mit Wasser sehr deutlich nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyd an dieses ab[3]. Ebenso verhielten sich *Aether* und *Terpentinöl.* Die Bräunung des Phenols durch die vereinigte Wirkung von Licht und Feuchtigkeit tritt also viel schneller in einer luftfreien Kohlensäureatmosphäre ein, wie in kohlensäurefreier Luft. Die Veränderung des Phenols ist nicht durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt. *Se.*

H. Wiechell. Condensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol[4]. — Zur Gewinnung von *Dianisyldichloräthan*, $(CH_3O.C_6H_4)_2=CH-CHCl_2$, läfst man 250 g concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zu einer Mischung von 90 g Dichloracetal und 120 g Anisol mit 100 g Eisessig fliefsen, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf. Die Gegenwart des Eisessigs ver-

[1]) Patentbl. 15, 700. — [2]) Monit. scientif. 42, II, 508—510. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 293 und 133; A. Richardson, Chem. Soc. Ind. J. 1893; Kohn und Freyer, Chem. Soc. Ind. J. 1893, S. 107. — [4]) Ann. Chem. 279, 337—344; vgl. auch W. P. Buttenberg, diesen JB., S. 1265 ff.

hindert die sulfurirende Wirkung der Schwefelsäure. Das sich beim Abkühlen des Reactionsproductes ausscheidende feste Product wird mit etwas 50proc. Alkohol gewaschen und aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Das *Dianisyldichloräthan* krystallisirt in sternförmig angeordneten Prismen vom Schmelzp. 113°, die in Ligroin unlöslich sind, es geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in *Dianisylmonochloräthylen*, $(CH_3O.C_6H_4)_2=C=CHCl$, über, bläulich schimmernde Lamellen vom Schmelzp. 76°, welche sich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff nur schwer lösen. Durch Erhitzen von Dianisylmonochloräthylen mit überschüssiger Natriumäthylatlösung im Rohre auf 180 bis 200° entsteht *p-Dimethoxytolan*, $CH_3O.C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4.OCH_3$, farblose, bei 142° schmelzende, in Aether und Ligroin schwer lösliche Blättchen, aus denen sich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser bei Gegenwart von viel Eisessig und mehrstündiges Erwärmen auf 40 bis 50° *Desoxyanisoin*, $CH_3O.C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_4.OCH_3$ [1]), herstellen läfst, welches aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 108 bis 109° krystallisirt. Das aus dem Desoxyanisoin nach der Claisen'schen Methode [2]) gewonnene *Anisilmonoxim*, $CH_3O.C_6H_4-C(NOH)-CO-C_6H_4.OCH_3$ [3]), krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 133°. Durch Reduction von Desoxyanisoin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung läfst sich *Dianisyloxyäthan*, $CH_3O.C_6H_4-CH_2-CH(OH)-C_6H_4.OCH_3$, feine Nadeln vom Schmelzp. 170°, erhalten, welches, in Eisessiglösung mit rauchender Salzsäure versetzt, in *p-Dimethoxystilben*, $CH_3O.C_6H_4-CH=CH-C_6H_4.OCH_3$ [4]), übergeht. Letztere Verbindung krystallisirt aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 211°. Den vorstehend beschriebenen Abkömmlingen des Anisols entsprechen folgende Phenetolderivate: *Diphenethyldichloräthan*, $(C_2H_5O.C_6H_4)_2=CH-CHCl_2$, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 72°; *Diphenetylmonochloräthylen*, $(C_2H_5O.C_6H_4)_2=C=CHCl$, glänzende, bei 67° schmelzende Schüppchen; *p-Diäthoxytolan*, $C_2H_5O.C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4.OC_2H_5$, lange, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 162°; *Desoxyphenetoïn*, $C_2H_5O.C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_4.OC_2H_5$, Blättchen vom Schmelzp. 102°; *Phenetilmonoxim*, $C_2H_5O.C_6H_4-C(NOH)-CO-C_6H_4.OC_2H_5$, kleine, bei 136° schmelzende Nadeln; *Diphenetyloxyäthan*, $C_2H_5O.C_6H_4-CH_2-CH(OH)-C_6H_4.OC_2H_5$, feine, weifse Nadeln vom

[1]) JB. f. 1869, S. 511. — [2]) JB. f. 1887, S. 1397. — [3]) JB. f. 1889, S. 1588. — [4]) JB. f. 1892, S. 1498 (*Di-p-methoxystilben*, Kopp).

Schmelzp. 147°; *p-Diäthoxystilben*, $C_2H_5O . C_6H_4-CH=CH-C_6H_4 . OC_2H_5$, feine, bei 207° schmelzende Nadeln. *Se.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von o-Brom-, bezw. o-Chlorphenol aus hocherhitztem Phenol. D. R.-P. Nr. 76597 [1]). — *o-Bromphenol* und *o-Chlorphenol* bilden sich in reichlichen Mengen beim Einleiten von Bromdampf oder Chlorgas in auf 150 bis 180° erhitztes Phenol. *Sd.*

G. Karpow. Die desinficirende Wirkung der Monochlorphenole und ihrer Salicylsäureester, sowie die Umwandlungen derselben im Organismus [2]). — Für antiseptische Zwecke kommen besonders das *o-Chlorphenol* und das *m-Chlorphenol* in Betracht. Beide Verbindungen coaguliren Eiweifs, aber nicht so vollständig, wie das Phenol. Die Fleischfäulnifs wird schon durch 0,03 g der beiden Körper 12 Tage, durch 0,1 g 25 Tage aufgehalten, bei Anwendung von 0,15 g trat Fäulnifs überhaupt nicht mehr ein. Die zu den Desinfectionsversuchen verwendeten Milzbrandsporen wurden durch eine 5 proc. Carbolsäurelösung in 20 Tagen noch nicht abgetödtet. Die Vernichtung dieser Sporen erfolgte durch eine 2 proc. p-Chlorphenollösung schon nach zwei Stunden, dagegen durch m-Chlorphenol nach zehn Stunden, durch o-Chlorphenol erst am vierten Tage. Bei subcutaner Injection beträgt die tödtliche Menge für das o-Chlorphenol 1,08 g pro Kilogramm Körpergewicht, für das p-Chlorphenol 0,95 g. Das o- und p-Chlorphenol werden zum gröfsten Theil als Sulfosäure durch den Harn ausgeschieden. — Die *Salicylsäureester der Chlorphenole (Chlorsalole)* wirken stärker antiseptisch wie das Salol selbst, da sie im Organismus leicht in ihre Componenten — Salicylsäure und Chlorphenole — zerfallen. Bei innerlichem Gebrauche der Chlorsalole (Versuche an Menschen und Hunden) traten auch bei täglichen Gaben von 3 g keine Vergiftungserscheinungen auf. *Se.*

Et. Barral. Herstellung von α-Hexachlorphenol [3]). — Das von Langer [4]) durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Pentachloranilin in essigsaurer Lösung gewonnene *α-Hexachlorphenol*, $C_6Cl_6O$, läfst sich auch herstellen, wenn in mit Antimonpentachlorid versetztes *Phenol* ein trockener Chlorstrom geleitet wird. Man arbeitet zweckmäfsig nach folgendem Verfahren: In 500 g synthetisches Phenol wird so lange trockenes Chlor geleitet, bis dasselbe auch bei 90 bis 100° nicht mehr vollständig ab-

[1]) Patentbl. 15, 785. — [2]) Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. II, 305–325; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 515–516. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 557–560. — [4]) JB. f. 1882, S. 506 (Pentachlorphenolchlor).

sorbirt wird und das Phenol fast vollständig in Trichlorphenol übergeführt ist. Dann wird Antimonpentachlorid (25 g) zugesetzt und mit dem Einleiten des Chlors unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 125 bis 130° fortgefahren. Die Masse wird dann unter Bildung von Pentachlorphenol allmählich fest und verflüssigt sich wieder bei weiterem Einleiten des Chlors in Folge der Bildung von Hexachlorphenol. Nach dem Eintritt einer Gewichtsvermehrung von 1106 g ist die Operation beendet. Das Reactionsproduct wird abgekühlt und die sehr harte, krystallinische braune Masse nach drei bis vier Tagen pulverisirt, sodann mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet, in einem Drittel ihres Gewichts kochendem Ligroin gelöst und heifs filtrirt. Beim Abkühlen der Ligroinlösung scheiden sich dicke, gelbe Krystalle von *α-Hexachlorphenol* [1]) aus, die durch weiteres Umkrystallisiren aus Benzol und Petroleumäther vollends gereinigt werden und dann bei 107° schmelzen. Wird das Einleiten von Chlor bei der Gewinnung des Hexachlorphenols nicht rechtzeitig unterbrochen, sondern bis zum Aufhören der Gewichtsvermehrung des Reactionsproductes fortgesetzt, so bilden sich weifse Krystalle, welche aus einem noch nicht näher untersuchten Gemische mehrerer *Octochlorphenole*, $C_6Cl_8O$, bestehen. *Se.*

O. Borgmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen unter Verwendung der aus Dinitrophenolen und Ammoniak bezw. aromatischen Aminen erhaltenen Verbindungen. D. R.-P. Nr. 72945 [2]). — Der Sprengstoff besteht aus den salzartigen Verbindungen, die aus Dinitrophenol oder -kresol und Ammoniak, Anilin, o- und p-Toluidin oder α-Naphtylamin entstehen. Alkalinitrate können ebenfalls noch hinzugefügt werden. — Nach einem Zusatzpatent [3]) lassen sich die vorgenannten leicht schmelzenden Verbindungen von Dinitrophenolen mit den aromatischen Basen auch ersetzen durch die Verbindungen der Dinitrophenole mit Naphtalin oder durch die Nitroverbindungen des Benzols, Toluols oder Naphtalins. *Sd.*

Raoult Varet. Quecksilberpikrat [4]). — *Quecksilberpikrat*, $Hg[C_6H_2(NO_2)_3O]_2 + 4H_2O$, entsteht beim Erhitzen von frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxyd mit einer Pikrinsäurelösung. Beim Erkalten des etwas eingedampften Filtrats scheidet sich das Pikrat in schönen, glänzenden, orangerothen Nadeln aus, die

[1]) Zum Unterschiede von seinem bei 46° schmelzenden Isomeren so genannt. — [2]) Patentbl. 15, 168. — [3]) Daselbst, D. R.-P. Nr. 73205. — [4]) Compt. rend. 119, 559—561; Bull. soc. chim. [3] 11, 1070—1072.

sich in Wasser ziemlich leicht auflösen. Die Lösung kann ohne Abscheidung eines basischen Salzes bis zum Sieden erhitzt werden. Das Krystallisationswasser entweicht bei 130°. — Die Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch Quecksilberoxyd, nach der Methode der doppelten Zersetzung bestimmt, wurde zu + 6,3 Cal. gefunden. Als Bildungswärme des krystallwasserhaltigen aus dem wasserfreien Salze ergab sich + 7,7 Cal. *Se.*

R. Varet. Ueber die Einwirkung der Pikrinsäure und der Pikrate auf die Metallcyanide. Isopurpurate [1]). — In Vervollständigung seiner Untersuchung [2]) über die Bildung der *Isopurpurate* wies Varet darauf hin, dafs bei der Einwirkung der Pikrinsäure und der Pikrate auf die Metallcyanide die Bildung von Isopurpuraten stets nur dann vor sich geht, wenn die Pikrinsäure die Cyanwasserstoffsäuren der Cyanide ersetzt, während diese Bildung von Isopurpuraten nicht erfolgt, wenn die Cyanwasserstoffsäure die Pikrinsäure ersetzt. Diese wechselseitigen Umsetzungen lassen sich durch die thermischen Neutralisationswerthe bestimmen. Die allgemeine Gültigkeit dieser Beziehungen hat Verfasser festgestellt durch die Untersuchung der Einwirkung der Pikrinsäure und der Pikrate einerseits auf die Cyanide des Kaliums, Natriums, Lithiums, Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Cadmiums und Zinks, welche Isopurpurate bilden, und andererseits auf die Cyanide des Quecksilbers, Kupfers und Silbers, welche durch Pikrinsäure selbst in der Hitze nicht zerlegt werden und keine Isopurpurate bilden. *Wt.*

Eduard Buchner. Diazoessigester und Pikrinsäure [3]). — Beim Eintragen von *Pikrinsäure* (etwas weniger wie 1 Mol.) in *Diazoessigsäureäthylester* (1 Mol.) entsteht unter Entwickelung von Stickstoff der *Trinitrophenylglycolsäureester*, nach der Gleichung: $CHN_2.COOC_2H_5 + C_6H_2(NO_2)_3OH = N_2 + C_6H_2(NO_2)_3.O.CH_2.COOC_2H_5$. Die Verbindung krystallisirt aus kochendem Alkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 102°, durch Einwirkung wässeriger Kalilauge entsteht aus ihr schon beim Stehen in der Kälte pikrinsaures Kalium, aus Hydrazinhydrat und Trinitrophenylglycolsäureester bildet sich unter Wärmeentwickelung blaurothes *Trinitrophenylhydrazin* [4]), welches sich aus kochendem Alkohol in dunkeln Prismen von blauem Metallglanz und dem Zersetzungspunkt 176° abscheidet. *Se.*

---

[1]) Compt. rend. 119, 562; Bull. soc. chim. [3] 11, 1072—1073. — [2]) Compt. rend. 112, 339; JB. f. 1891, S. 668 f. — [3]) Ber. 27, 3250—3251. — [4]) J. pr. Chem. [2] 50, 271 (Curtius und Dedichen).

G. Ampola. Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol[1]). — Das Bestehen einer derartigen Verbindung war schon von Paterno und Nasini[2]) vermuthet worden. Zu ihrer Darstellung mischt man die alkoholischen Lösungen von *Pikrinsäure* (1 Mol.) und *Anethol* (1 Mol.). Die Flüssigkeit färbt sich tiefroth und hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten carminrothe Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_4(OCH_3)C_3H_5$ entspricht. Die Verbindung schmilzt bei 60°, sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther leicht löslich. Wäscht man sie auf einem Filter mit Petroleumäther aus, so geht das Anethol in Lösung und die Pikrinsäure bleibt zurück. Durch Alkalien wird sie sofort zersetzt, schon bei längerem Liegen an der Luft verflüchtigt sich das Anethol allmählich. *Sc.*

A. Voswinkel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von α-Trinitrophenol- (bezw. naphtol-) dinitroglycerin. D. R.-P. Nr. 74253[3]). — Läfst man im Verhältnisse gleicher Moleküle α-Chlor- oder Bromhydrindinitroäther und pikrinsaures Kalium, am besten in alkoholischer Lösung, auf einander wirken, so findet unter Austritt von Chlorkalium eine Condensation zu *α-Trinitrophenoldinitroglycerin* statt. In gleicher Weise reagiren die Nitroderivate des α- und β-Naphtols. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen durch elektrolytische Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen der Benzolreihe in schwefelsaurer Lösung. D. R.-P. Nr. 75260[4]). — Die elektrolytische Reduction der aromatischen Nitrokörper führt in concentrirter schwefelsaurer Lösung zu *Amidooxykörpern*. Man verwendet 75- bis 90proc. Schwefelsäure; die Stromspannung beträgt 4 bis 6 Volt, die Stromstärke 1 bis 3 Ampère. — Nach einem Zusatzpatente Nr. 77806[5]) kann man dem vorstehenden Verfahren mit gleichem Erfolg die Carbonsäuren der Nitrokohlenwasserstoffe unterwerfen, wodurch man zu *Amidooxycarbonsäuren* gelangt. *Sd.*

J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Verwendung der Glycine von Amidophenolen zum Entwickeln photographischer Bilder. D. R.-P. Nr. 75505[6]). *Sd.*

R. Diefenbach. Zur Kenntnifs des o-Anisidins[7]). — Zur

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 432—433; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 338—339. — [2]) Gazz. chim. ital. 19, 208; JB. f. 1889, S. 132 f. — [3]) Patentbl. 15, 334. — [4]) Daselbst, S. 537. — [5]) Daselbst, S. 934. — [6]) Daselbst, S. 576. — [7]) Ber. 27, 928—933.

Gewinnung von *o-Anisidoäthylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$, wird *Bromäthylphtalimid* (1 Mol.) mit *o-Anisidin* (2 Mol.) 10 Minuten lang im Oelbade auf 150° erhitzt, das Reactionsproduct zur Entfernung des bromwasserstoffsauren Anisidins mit Wasser ausgekocht und der gelbe, harzige Rückstand in kochendem Alkohol gelöst. Das so erhaltene o-Anisidoäthylphtalimid bildet gelbe, bei 118 bis 119° schmelzende Krystalle, es wird bei fünfstündigem Kochen mit starker Salzsäure in Phtalsäure und *salzsaures Amidoäthyl-o-anisidin (o-Anisidoäthylamin)*, grünlichweifse Krystalle vom Schmelzp. 156° und der Formel $OCH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH_2, 2HCl$, gespalten. Das *Pikrat* der Base, $C_9H_{14}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$, bildet hellgelbe Krystalle. Das aus der concentrirten Lösung ihres salzsauren Salzes durch Kali abgeschiedene *Amidoäthyl-o-anisidin* ist ein farbloses Oel, welches unter 764 mm Druck zwischen 277 und 280° destillirt, sich an der Luft erst gelb, dann roth färbt und nach faulen Fischen riecht. Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base zu *Anisidoäthylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5NH.CS.NH.C_2H_4.NH.C_6H_4OCH_3$ (Schmelzp. 117 bis 118°), das aus ihr hergestellte *Dibenzoylamidoäthylanisidin*, $C_9H_{12}N_2O(C_7H_5O)_2$, krystallisirt aus Alkohol-Aether in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 134 bis 135°. — Das Amidoäthyl-o-anisidin läfst sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in *Amidoäthyl-o-amidophenol*, $NH_2.C_2H_4.NH.C_6H_4.OH$, überführen. Das *Pikrat* dieser Base, $C_8H_{12}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Krystallen vom Schmelzp. 158 bis 160°, ihr *jodwasserstoffsaures Salz*, $OH.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH_2.2HJ + H_2O$, bildet schöne, farblose, leicht zersetzliche Krystalle vom Schmelzp. 106 bis 107°, ihr *schwefelsaures Salz*, $OH.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH_2.H_2SO_4$, scheidet sich aus Wasser in prachtvollen weifsen Krystallen ab. Da beim Kochen des o-Anisidoäthylphtalimids mit Jodwasserstoffsäure nicht nur die Methoxylgruppe, sondern auch die Phtalylgruppe abgespalten wird, so wird das schwefelsaure Amidoäthyl-o-amidophenol am bequemsten durch vierstündiges Kochen von 20 g o-Anisidoäthylphtalimid mit 200 g Jodwasserstoffsäure im Oelbade hergestellt. Die sich abscheidende Phtalsäure wird abgesaugt, die Jodwasserstoffsäure abdestillirt, die zurückbleibende braune krystallinische Masse getrocknet, in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure entfärbt und heifs mit Natriumsulfatlösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich dann das *Sulfat des Amidoäthyl-o-amidophenols* in schönen, weifsen Krystallen ab. Das aus diesem Sulfat durch Umsetzung mit Chlorbaryum gewonnene *salzsaure Amidoäthyl-o-*

*amidophenol*, $C_8H_{12}N_2O . 2HCl$, ein sehr leicht lösliches Salz, schiefst aus Amylalkohol in blafslila gefärbten Kryställchen an. Das *Tetrabenzoylamidoäthyl-o-amidophenol*, $C_8H_8N_2O(C_7H_5O)_4$, destillirt zwischen 275 und 295° als ein hellgelbes Oel, das beim Erkalten erstarrt. Die Benzoylverbindung scheidet sich aus Essigäther in farblosen, bei 63 bis 65° schmelzenden Krystallen ab. Das freie *Amidoäthyl-o-amidophenol (Aethylen-o-oxyphenyldiamin)*, $NH_2 . C_2H_4 . NHC_6H_4 . OH$, wird durch Zersetzung der siedenden wässerigen Lösung seines Sulfats mit Baryumcarbonat gewonnen. Bei der Destillation des beim Verdunsten des Filtrats hinterbliebenen festen Rückstandes geht zwischen 280 und 285° ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Oel über, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Beim Umkrystallisiren derselben aus Essigäther läfst sich das *Amidoäthyl-o-amidophenol* in schönen weifsen Krystallen vom Schmelzp. 154 bis 155° erhalten. *Sc.*

A. Deninger. Ueber o-Oxydiphenylamin [1]). — Bei 24 stündigem Erhitzen von Anilin (50 g), Brenzcatechin (59 g), Chlorcalcium (25 g) und wenig Kohlensäure auf 180° entsteht *o-Oxydiphenylamin*, $C_6H_4(OH)_{[1]}NHC_6H_{5[2]}$, in guter Ausbeute. Das Reactionsproduct, eine theerige Masse, wird mit heifsem Wasser und Salzsäure behandelt und durch Thierkohle entfärbt. Das so erhaltene salzsaure o-Oxydiphenylamin krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in farblosen, farnkrautartigen Blättern. Das aus seinem salzsauren Salze gewonnene freie *o-Oxydiphenylamin* oxydirt sich schnell an der Luft. Die trockene Base ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, sie krystallisirt aus Wasser in farblosen, langen Prismen vom Schmelzp. 68°, welche in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol und kochendem Wasser wenig löslich sind, Fehling'sche Lösung beim Kochen reduciren und mit Wasserdämpfen wenig flüchtig sind. Nach der Methode von Schotten-Baumann benzoylirt, liefert das o-Oxydiphenylamin eine *Dibenzoylverbindung* von der Formel $C_6H_4(OCOC_6H_5)(NC_6H_5COC_6H_5)$. *Se.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenol aus m-Phenylendiamin. D. R.-P. Nr. 77131 [2]). — Man trägt m-phenylenoxaminsaures Natron und die berechnete Menge Nitrit in gekühlte Mineralsäure ein und erwärmt schwach bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung. Die gebildete *m-Oxyphenylenoxaminsäure* verseift man dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 89—90. — [2]) Patentbl. 15, 858.

und scheidet das *m-Amidophenol* mit Soda oder kohlensaurem Kalk ab. *Sd.*

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monoalkyl-m-amidophenolen aus m-Phenylenoxaminsäure. D. R.-P. Nr. 76419[1]. — Durch Alkylirung der m-Phenylenoxaminsäure, Verseifen der alkylirten Oxaminsäuren, Diazotiren und Aufkochen der Diazoverbindungen mit Wasser erhält man leicht die *Monoalkyl-m-amidophenole.* *Sd.*

A. Michaelis u. K. Luxembourg. Ueber die angebliche Nichtexistenz des Isopropylen-p-amidophenols[2]. — Die Existenz des von Haegele[3] durch Condensation von Aceton und p-Amidophenol gewonnenen *Isopropylen-p-amidophenols* wurde von Hantzsch und Freese[4] bestritten. Eine Nachprüfung der Haegele'schen Angaben durch Michaelis und Luxembourg bestätigte jedoch die Richtigkeit derselben; nur bedürfen die Angaben über die Eigenschaften des vorerwähnten Phenols einer Abänderung. Das *Isopropylen-p-amidophenol*, $C_6H_4(OH)[NC(CH_3)_2]$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von p-Amidophenol (20 g) mit reinem, aus der Bisulfitverbindung erhaltenem Aceton (180 g) auf dem Wasserbade. Die Krystalle des p-Amidophenols ballen sich schon vor dem Sieden des Acetons zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse zusammen, welche erst allmählich in Lösung geht. Aus der erkaltenden, hell bräunlichroth gefärbten Flüssigkeit scheiden sich fast farblose Krystalle ab, welche nach geeigneter Reinigung vollständig frei von Aceton waren und die Zusammensetzung des *Isopropylen-p-amidophenols* hatten. Dieses Condensationsproduct wird beim Kochen mit Wasser theilweise, beim Erhitzen mit Säuren vollständig unter Abspaltung von Aceton zersetzt, es schmilzt bei 172 bis 174°, nicht, wie Haegele angiebt, bei 158°. — Auch die Angaben von Hantzsch und Freese[5], das reine, mit Aceton behandelte *p-Amidophenol* zeige die Chlorkalkreaction nicht, können Michaelis und Luxembourg nicht bestätigen. Diese Reaction gelingt am besten, wenn man ziemlich concentrirte (1 proc.) Lösungen des salzsauren Amidophenols anwendet und die Chlorkalklösung sehr verdünnt. Freies p-Amidophenol kann am sichersten mittelst der Chlorkalkreaction nachgewiesen werden, wenn zu der schwach essigsauren Lösung desselben tropfenweise Chlorkalklösung hinzugesetzt wird. Es läfst sich so p-Amidophenol in Lösungen von 1:10000 noch mit

[1]) Patentbl. 15, 747. — [2]) Ber. 27, 3005—3009. — [3]) JB. f. 1892, S. 1508. — [4]) Dieser JB., S. 1309; Ber. 27, 2528. — [5]) Daselbst.

Sicherheit auffinden. Wenn Isopropylen-p-amidophenol in wenig 50 proc. Essigsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und ein Tropfen verdünnte Chlorkalklösung zugesetzt wird, so tritt sofort Violettfärbung ein, da das Condensationsproduct durch die Essigsäure in p-Amidophenol und Aceton gespalten wird. *Se.*

F. Goldmann. Der Schmelzpunkt des Phenacetins [1]). — Sowohl käufliches, wie aus Alkohol und Wasser umkrystallisirtes *Phenacetin* [2]) schmilzt bei 134,0 bis 134,4°, nicht unterhalb 133°, wie Kinzel angiebt. Enthält das Phenacetin *Diacetphenetidid*, so bildet sich beim Lagern des Präparates freie *Essigsäure.* *Se.*

G. Guasti. Reactionen des Phenacetins [3]). — Auch ganz reines *Phenacetin (Oxyäthylacetanilid* [4]*)* giebt, mit etwas alkoholischer Natronlauge und Chloroform behandelt, *Isonitril*, wie bereits von Ritsert [5]) für die käuflichen Phenacetinsorten nachgewiesen worden ist. Die Isonitrilprobe eignet sich demnach nicht zur Auffindung von *Antifebrin (Acetanilid* [6]*)* im Phenacetin; die diesbezügliche Vorschrift der italienischen Pharmakopöe bedarf also einer Berichtigung. *Se.*

A. Bistrzycki u. F. Ulffers in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Diacet-p-phenetidid. D. R.-P. Nr. 75 611 [7]) — Durch Einführung einer zweiten Acetylgruppe in die Monoacetamidophenoläther wird deren antipyretische Eigenschaft bedeutend gesteigert. Phenacetin oder p-Phenetidin werden mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt und das Product gereinigt. Das *Diacet-p-phenetidid* schmilzt bei 55 bis 56°. *Sd.*

O. Hinsberg und G. Treupel. Ueber die physiologische Wirkung des p-Amidophenols und einiger Derivate desselben [8]). — Die salzartigen Verbindungen des *p-Amidophenols*, das *Acetamidophenol*, sowie diejenigen Körper, nach deren Genuſs p-Amidophenol durch die Indophenolreaction im Harn nachgewiesen werden kann, wirken antipyretisch und antalgisch. Diese Wirkungen scheinen von der Bildung von p-Amidophenol oder Acetamidophenol im Organismus abzuhängen. Die physiologische Wirkung der betreffenden Verbindungen hängt von der Art der Radicale ab, durch welche die Wasserstoffatome der Hydroxyl- und der Imidgruppe im Acetamidophenol ersetzt werden. Bei der Substitution des Hydroxylwasserstoffs bewirkt die Methylgruppe die gröſsten

---

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 291. — [2]) JB. f. 1888, S. 2575; f. 1889, S. 2451; f. 1890, S. 2486 f.; f. 1891, S. 2516 f. — [3]) L'Orosi 17, 111—115; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1165. — [4]) JB. f. 1890, S. 2486. — [5]) Daselbst. — [6]) JB. f. 1890, S. 2486, 2487 f. — [7]) Patentbl. 15, 582. — [8]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33, 216—250; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 641.

antipyretischen und antineuralgischen Wirkungen, die Aethylgruppe die geringste Giftigkeit. Die antipyretischen Eigenschaften sind um so geringer, je gröfser das Molekulargewicht des substituirenden Alkyls ist. Wird nur der Imidwasserstoff durch die Aethylgruppe substituirt, so verschwinden die antipyretischen und narkotischen Eigenschaften. Wenn der Imidwasserstoff durch verschiedene Alkyle und gleichzeitig der Hydroxylwasserstoff durch Aethyl substituirt wird, so liegt das Maximum der narkotischen und antineuralgischen Eigenschaften beim Methyl, das Maximum der antipyretischen Wirkung beim Methyl und Aethyl; die narkotischen Eigenschaften nehmen vom Aethyl an mit steigender Gröfse der Alkylgruppen ab. — Als Material zu den Versuchen wurden folgende Verbindungen benutzt: *Weinsaures p-Amidophenol*, Schmelzp. 216°; *p-Acetamidophenol; Methacetin*, $C_6H_4(OCH_3)_{(p)}NHCOCH_3$, Schmelzp. 127°; *Phenacetin*, Schmelzp. 135°; *p-Acetamidophenolpropyläther*, Schmelzp. 122°; *Methylphenacetin*, $C_6H_4(OC_2H_5)(NCH_3COCH_3)$, Schmelzp. 41°; *Aethylphenacetin*, Schmelzp. 38°; *Isopropylphenacetin*, ein farbloses Oel; *Aethylacetamidophenol*, Schmelzp. 187°. *Sc.*

J. v. Mering. Beiträge zur Kenntnifs der Antipyretica. I. Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und antipyretischer Wirkung bei den aromatischen Verbindungen. — II. Neurodin, ein neues Nervenmittel; Thermodin, ein neues Fiebermittel[1]). — Durch das leicht veränderliche, stark reducirend wirkende *p-Amidophenol*, welches weniger toxisch wirkt, wie Anilin, und ein energisches, aber nicht ungiftiges Antipyreticum ist, wird Blut durch Auflösen der Blutkörperchen und Bildung von *Methämoglobin* zersetzt. Besonders durch den gleichzeitigen Eintritt eines Säureradicals in die Amido- und Hydroxylgruppe, aber auch schon durch Eintritt eines solchen in die Amidogruppe wird die Giftigkeit des p-Amidophenols verringert. Eine noch weitergehende Verminderung der toxischen Wirkung des p-Amidophenols wird durch den Eintritt eines Alkoholradicals in die Hydroxylgruppe und eines Säureradicals in die Amidogruppe herbeigeführt (Phenacetin). Durch Eintritt von Acetyl in die Hydroxylgruppe des nur wenig giftigen p-Oxyphenylurethans entsteht das noch weniger giftige *Neurodin (Acetyl-p-oxyphenylurethan)*, $C_6H_4(OCOCH_3)(NHCOOC_2H_5)$, welches in Gaben von 0,5 g die Temperatur durchschnittlich um 2,5 bis 3° herabsetzt und bis zur dreifachen Menge gegen Neuralgien angewendet werden kann. Am unschäd-

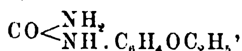
[1]) Therap. Monatsh. 7, 577—587; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 216—217.

lichsten ist das *Thermodin*, ein p-Oxyphenylurethanderivat von der Formel $C_6H_4(OC_2H_5)[N(COCH_3)COOC_2H_5]$. Dasselbe schmilzt bei 86 bis 88°, löst sich in 2600 Thln. Wasser von 20° und ist in Mengen von 0,5 bis 0,7 g ein gutes Antithermicum. Die durch Eintritt von Säureradicalen in das Amidophenol erhaltenen Körper wirken energischer, als die alkylirten Amidophenolderivate, weil im Organismus die Säuregruppe leichter wie die Alkoholgruppe abgespalten wird. Die Abkömmlinge des p-Amidophenols wirken um so weniger toxisch, je weniger veränderlich sie sind. Die starke Wirkung des p-Amidophenols erklärt sich durch die gleichzeitige Anwesenheit der Hydroxyl- und der Amidogruppe. *Se.*

M. C. Traub und G. Pertsch in Basel. Verfahren zur Darstellung eines Diacetylderivates des o-p-Diamidophenetols. D. R.-P. Nr. 77272 [1]). — α-Diamidophenetol, ($NH_2 : NH_2 : OC_2H_5 = 4:2:1$), oder dessen Chlorhydrat wird mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das erhaltene *Diacetyldiamidophenetol* schmilzt bei 193° und besitzt antipyretische Eigenschaften. *Sd.*

E. Merck in Darmstadt. Darstellung der Benzoylverbindungen der p-Oxyphenylurethane oder deren Aether. D. R.-P. Nr. 73285 [2]). — *Oxyphenylurethane* oder deren Aether werden mittelst Benzoësäureanhydrid oder Benzoylchlorid nach dem Verfahren des Patentes Nr. 69328 [3]) *benzoylirt.* *Sd.*

Ludwig Wenghöffer. Ueber Dulcin [4]). — Die Abhandlung enthält eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Synthesen des *p-Phenetolcarbamids*,



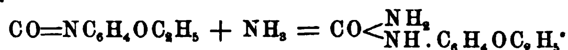
$$CO<{}^{NH_2}_{NH.C_6H_4OC_2H_5},$$

welches unter dem Namen *Dulcin (Sucrol)* als Süfsstoff Verwendung findet. Das Dulcin wurde 1883 von Berlinerblau [5]) aus Kaliumcyanat und salzsaurem p-Phenetidin hergestellt. Bei der Gewinnung des Dulcins nach dem Patente von Berlinerblau [1891 [6])] durch Einwirkung von *p-Phenetidin* auf *Carbonylchlorid* und Zersetzung des hypothetischen p-Phenetidincarbonylchlorids mit Ammoniak entsteht nach Dr. F. von Heyden Nachf. beim Arbeiten im Grofsen das p-Phenetidincarbonylchlorid nicht oder nur in sehr geringer Menge, dagegen bildet sich *p-Aethoxyphenyl-*

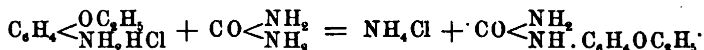
---

[1]) Patentbl. 15, 858. — [2]) Daselbst, S. 216. — [3]) Daselbst 14, 743. — [4]) Apoth.-Zeitg. 9, 200—202. — [5]) Vergl. JB. f. 1884, S. 976 f. — [6]) JB. f. 1892, S. 2724.

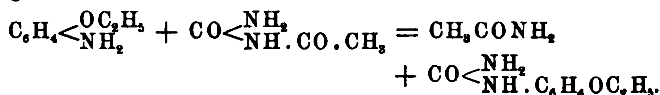
*isocyanat*, das sich mit Ammoniak zu p-Phenetolcarbamid (Dulcin) vereinigt:



Dasselbe fand auch die Firma J. D. Riedel. In sehr guter Ausbeute läſst sich Dulcin aus schmelzendem salzsaurem p-Phenetidin und schmelzendem Harnstoff erhalten:



Auch durch Erhitzen von p-Phenetidin mit Acetylharnstoff läſst sich nach Dr. F. von Heyden Nachf. Dulcin in reichlicher Menge gewinnen:



Auch beim Erhitzen von Carbaminsäurechlorid, Urethanen u. s. w. mit Phenetidin bildet sich Dulcin. Von der Firma J. D. Riedel wird das *Dulcin* in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 173 bis 174° in den Handel gebracht. Dieselben lösen sich in 800 Thln. Wasser von 15°, in 50 Thln. siedendem Wasser und in 25 Thln. kaltem 90 proc. Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich das Dulcin in *Di-p-phenetolharnstoff* und Ammoniumcarbonat. Dulcin löst sich in concentrirter Schwefelsäure klar und farblos auf, es schmeckt rein süſs und ist 250 mal so süſs wie Rohrzucker. Physiologische Versuche an Menschen und Thieren lieſsen keinerlei störende Wirkungen auf den Organismus erkennen. Eine Reaction auf Dulcin, welche übrigens andere Phenetidinderivate ebenfalls liefern, läſst sich folgendermaſsen ausführen: Etwas Dulcin wird mit einigen Tropfen reinem Phenol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt, der röthlich gefärbte Syrup in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Probirrohr gegossen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten vorsichtig mit Natronlauge oder Ammoniak überschichtet. Es bildet sich dann zwischen beiden Schichten ein blauer Ring; die blaue Färbung theilt sich allmählich der ganzen Lauge mit. *Se.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Phenetolcarbamid. D. R.-P. Nr. 73083 [1]). — Aequimolekulare Mengen von symmetrischem Di-p-phenetolharnstoff und gewöhnlichem Harnstoff (carbaminsaurem Ammonium oder käuflichem

[1]) Patentbl. 15, 154.

Ammoniumcarbonat) werden für sich oder mit einem indifferenten Körper (Alkohol) im Autoclaven auf 150 bis 160° erhitzt. Das entstandene *p-Phenetolcarbamid* wird durch einmaliges Umkrystallisiren sofort rein erhalten. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Penetolcarbamid. D. R.-P. Nr. 73698 [1]). — *Aethoxyphenylisocyanat* wird in überschüssiges starkes Ammoniak eingetragen: $C_6H_4(OC_2H_5).N:CO + NH_3 = NH_2–CO–NHC_6H_4.(OC_2H_5)$. Das Aethoxyphenylisocyanat wird durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf p-Phenetidin (bei 230°), oder auf salzsaures p-Phenetidin (bei 280°), oder endlich auf geschmolzenen Di-p-phenetylharnstoff gewonnen. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Phenetolcarbamid. D. R.-P. Nr. 76596 [2]). — Man kocht salzsaures p-Phenetidin mit gewöhnlichem Harnstoff oder freies p-Phenetidin mit salzsaurem oder salpetersaurem Harnstoff, bis in der Flüssigkeit p-Phenetidin nicht mehr nachweisbar ist. Das *p-Phenetolcarbamid* scheidet sich schon während des Kochens in farblosen Krystallen aus. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Phenetolcarbamid. D. R.-P. Nr. 77310 [3]). — Man läfst trockenes oder alkoholisches Ammoniak auf Di-p-phenetolcarbamid in Autoclaven bei 170 bis 175° einwirken. Das neben dem *p-Phenetolcarbamid* entstandene Phenetidin kann mit Aether entfernt werden. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von β-Phenetidylcrotonsäureester. D. R.-P. Nr. 76798 [4]). — Vermischt man molekulare Mengen von Acetessigester und p-Phenetidin, so scheidet sich unter Erwärmung der *β-Phenetidylcrotonsäureäthylester* ab. Derselbe bildet weifse, glänzende, spiefsige Krystalle, welche bei 52 bis 53° schmelzen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Aethoxyphenylsuccinimid und von p-Methoxyphenylsuccinimid. D. R.-P. Nr. 73804 [5]). — p-Amidophenetol- bezw. p-Amidoanisolchlorhydrat oder deren Acetylderivate werden mit Bernsteinsäure so lange erhitzt, bis die Wasser- und Salzsäure bezw. die Essigsäurebildung vorüber ist. Das *p-Aethoxyphenylsuccinimid*, $(C_4H_4O_2)=N–C_6H_4.OC_2H_5$,

---

[1]) Patentbl. 15, 263. — [2]) Daselbst, S. 785; siehe auch das Zusatzpatent Nr. 77420, Patentbl. 15, 884. — [3]) Patentbl. 15, 869. — [4]) Daselbst, S. 785. — [5]) Daselbst, S. 279.

krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 155°, das *p-Methoxyphenylsuccinimid* ebenfalls in bei 165° schmelzenden Nadeln. *Sd.*

C. Engler und E. Dieckhoff. Ueber wasserlösliche Kresolpräparate [1]). — Die Abhandlung enthält die bei der Prüfung der wichtigsten wasserlöslichen Kresolpräparate (Sapocarbol, Lysol, Solveol, Solutol und Trikresol) erhaltenen Ergebnisse. Das *Sapocarbol* ist eine Lösung von reiner oder roher Carbolsäure in Seife, es kommt in vier Marken von verschiedener Reinheit in den Handel. Die Marken 00, 0 und 1 sind in Wasser klar löslich, das Sapocarbol 2 bildet mit Wasser eine Emulsion und enthält nur 2,3 Proc. Phenole, während die drei ersten Sorten 37,3, 37,6 und 44,2 Proc. Phenole (Kresole) enthalten. — Das nach dem Dammann'schen Patente Nr. 52129 hergestellte *Lysol* ist eine neutrale, mit Wasser klar mischbare Lösung von 50 Proc. freiem Kresol in Seife, welche 6,52 bis 6,8 Proc. unverbrennliche Bestandtheile (Kaliumcarbonat) enthält. Der Gehalt des Präparates an Neutralölen (einschliefslich Pyridinbasen) ist 0,97 Proc., sein Gehalt an Kresol 49,2 bis 49,7 Proc., also erheblich mehr, wie von anderer Seite [2]) angegeben worden ist (40 Proc.). Das *Solveol*, nach Patent Nr. 57842 von F. von Heyden's Nachf. hergestellt, ist eine neutrale Lösung von Kresol in wässerigem kresotinsaurem Natrium. Es ist auch in kalkhaltigem Wasser klar löslich, trübt sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser. Die Trübung verschwindet fast vollständig, wenn Solveol in einen grofsen Ueberschufs von Wasser gegossen wird. Das Solveol enthält 11,33 bis 11,36 Proc. unverbrennliche Bestandtheile (hauptsächlich Natriumcarbonat), ferner 0,17 Proc. Neutralöle und 20,3 Proc. Kresole. — Das *Solutol*, nach demselben Verfahren und von derselben Firma hergestellt, wie das vorstehende Präparat, ist eine alkalische Lösung von Kresol in Kresolnatrium, es soll in 100 ccm 15,1 g (13,1 Proc.) freies Kresol und 45,3 g Kresol als Kresolnatrium enthalten. Auch eine 1 proc. Lösung des Solutols ist noch schwach trübe. Im *Reinsolutol* (Solutol pur.) wurden 0,42 Proc. Neutralöle, 18,1 Proc. Asche, 17,3 Proc. freies und 30,5 Proc. gebundenes Kresol gefunden. Der Gehalt des Solutols an freiem Kresol wurde zu hoch gefunden, da beim Uebertreiben der Kresole im Wasserdampfstrom ein Theil des Kresols aus dem Kresolnatrium frei gemacht wird und in das Destillat übergeht. Ein Zusatz von Chlornatrium zu einer Kresolsalzlösung bewirkt bei der Destillation

---

[1]) Arch. Pharm. 232, 351—365. — [2]) Mittheilung der Chemischen Fabrik (vorm. Schering) über Trikresol (Pharm. Zeitg. 1893, S. 751).

mit Wasserdampf eine noch stärkere Abspaltung von Kresolen. Im *Rohsolutol* (Solutol crud.) wurden gefunden: 2,25 Proc. Neutralöle, 18 Proc. Asche, 19,2 Proc. freies Kresol und 28,2 Proc. gebundenes Kresol. Das von der Firma Chemische Fabrik auf Actien, vorm. Schering in den Handel gebrachte *Trikresol* ist ein in Wasser lösliches [1]) Kresolgemisch, eine wasserklare Flüssigkeit, welche nicht unangenehm riecht und bei 20° das spec. Gew. 1,0493 hat. Beim Verdampfen hinterläfst es keinen Rückstand, beim Fractioniren gehen 56 bis 57 Proc. des Präparates zwischen 185 und 190°, 27,2 bis 27,0 Proc. zwischen 190 und 195° über. Den Schlufs der Abhandlung bildet eine Zurückweisung der Angriffe, welche Hueppe [2]) gegen die Ausführungen von Engler und Dieckhoff [3]) über Theeröl-Seifenlösungen und das Lysol gerichtet hat. *Se.*

Schiller-Tietz. Das Kresol und die Kresolpräparate [4]). — In dem sehr lesenswerthen Aufsatze, der nichts wesentlich Neues enthält, werden die zu Desinfectionszwecken und als Antiseptica dienenden Kresolpräparate in übersichtlicher Weise besprochen. Insbesondere werden erwähnt: Das Schenkel'sche *Sapocarbol* (1884) und die *Kreoline*, in Theerölen gelöste Seifen von niedrigem Kresolgehalt, welche mit Wasser Emulsionen bilden; das *Lysol* von Schülke und Mayr (1889), welches die Kresole in freiem, wasserlöslichem Zustande enthält; das *Solutol*, ein Gemisch von Kresol mit Natronlauge und das *Solveol*, eine Lösung von 24 Proc. Kresol und 76 Proc. kresotinsaurem Alkali in Wasser. Das *Solutol* enthält 60 Proc. Kresol, darunter aber nur 15 Proc. freies Kresol, es wirkt in concentrirtem Zustande ätzend. Die Kresole sind als Antiseptica dreimal so wirksam wie die Phenole, die antibacterielle Wirkung eines Präparates ist um so gröfser, je höher sein Gehalt an freien Kresolen ist. Das Lysol mit 50 Proc. freien Kresolen ist also dem Solutol mit 15 Proc. und dem Solveol mit 25 Proc. freien Kresolen auch als Desinfectionsmittel überlegen. *Se.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Jodkresolen. D. R.-P. Nr. 72996 [5]). — Man erhält gut krystallisirte, farb- und geruchlose *Jodverbindungen der Phenole* und deren Carbonsäuren, wenn man die Einwirkung von Jod auf diese Körper in Gegenwart ganz genau be-

---

[1]) Die Wasserlöslichkeit der Kresole wurde von Gruber (JB. f. 1893, S. 1185) entdeckt. Durch Schütteln der „Kresolgemische" mit Wasser lassen sich Lösungen herstellen, welche bis zu 2,5 Proc. Kresol enthalten. — [2]) Berl. Klin. Wochenschr. 1893, S. 494. — [3]) JB. f. 1892, S. 2793 f. — [4]) Russ. Zeitschrift Pharm. **33**, 529—534. — [5]) Patentbl. **15**, 131.

rechneter Mengen von Alkalien (auf 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure nicht mehr als $1^1/_2$ Mol. Alkalicarbonat oder 3 Mol. Alkalihydroxyd) vornimmt und in grofser Verdünnung arbeitet. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Mittel zur Vertilgung von Insecten und Pilzen. D.-R.-P. Nr. 72097[1]). — Die Wirkung des als Insecten tödtendes Mittel bekannten *Dinitro-o-kresols* wird noch bedeutend erhöht, wenn man demselben eine Seife zusetzt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Vertilgung schädlicher Pilzarten. D. R.-P. Nr. 72991[2]). — Das *Dinitro-o-kresol*, bekannt als Insecten tödtendes Mittel unter dem Namen *„Antinonnin“*, dient auch zur Vertilgung von Pilzen, wie Hausschwamm, und ist daher mit Vortheil zum Imprägniren von Hölzern zu verwenden. *Sd.*

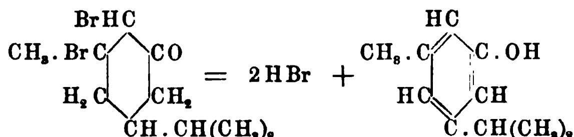
K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure. D. R.-P. Nr 74111[3]). — Anilindisulfosäure und Toluidinsulfosäure werden beim Verschmelzen mit Alkalien bei 200° in *Amidophenol-* uud *Amidokresolsulfosäuren* übergeführt. *Sd.*

A. Béhal und E. Choay. Ueber die Aethylphenole[4]). — Das *p-Aethylphenol*, $\underset{[1]}{C_2H_5}{-}C_6H_4{-}\underset{[4]}{OH}$, läfst sich durch Diazotiren des p-Aethylanilins erhalten, es schmilzt bei 45 bis 46°, siedet bei 215 bis 216° und wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Mit dem unter dem Namen *α-Aethylphenol*[5]) beschriebenen Körper ist es identisch; sein *Benzoat* (Siedep. 328°) krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 59 bis 60°. Das *o-Aethylphenol*, $\underset{[1]}{C_2H_5}{-}C_6H_4{-}\underset{[2]}{OH}$, entsteht beim Diazotiren des o-Aethylanilins, es siedet bei 202 bis 203°, hat bei 0° das spec. Gew. 1,0371 und färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. Sein *Benzoat* siedet bei 314° und scheidet sich aus Alkohol in dicken Krystallen vom Schmelzp. 39° ab. Zur Herstellung des *m-Aethylphenols*, $\underset{[1]}{C_2H_5}{-}C_6H_4{-}\underset{[3]}{OH}$, wird p-Aethylacetanilid nitrirt, die Acetylgruppe durch Salzsäure verseift, die Amidogruppe durch Amylnitrit entfernt und das so entstandene *m-Nitroäthylbenzol* zu m-Aethylanilin reducirt. Letzteres liefert beim Diazotiren das m-Aethylphenol vom Siedep. 214°. Die Verbindung schmilzt gegen —4°

[1]) Patentbl. 15, 14. — [2]) Daselbst, S. 141. — [3]) Daselbst, S. 338. — [4]) Compt. rend. 118, 422—425; J. Pharm. Chim. [5] 29, 345—352; Bull. soc. chim. [3] 11, 206—212. — [5]) JB. f. 1870, S. 554.

und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Ihr *Benzoat* schmilzt bei 32° und siedet bei 322°, ihr *Acetat*, eine angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 222 bis 223° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,0403. — Der Siedepunkt des o-Aethylphenols liegt somit niedriger, wie Beilstein und Kuhlberg[1]) angeben (nicht bei 212°, sondern bei 202 bis 203°). — Die drei Aethylbenzole lassen sich mittelst ihrer Benzoyläther (Benzoate) gut reinigen und charakterisiren. *Se.*

E. Knoevenagel. Synthese des symmetrischen Carvacrols[2]). — Zur Gewinnung des *s-Carvacrols* wird *m-Campher (3-Methyl-5-isopropyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*[3]) (1 Mol.) in der Kälte mit Brom (2 At.) zusammengebracht. Das entstehende, sehr unbeständige Dibromid des m-Camphers, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltet, verliert bei höherer Temperatur sämmtliches Brom und geht in *s-Carvacrol* über:




Das s-Carvacrol schmilzt bei 54° und siedet bei 241°. Es riecht phenolartig und bildet mit überschüssigem Brom ein bei 118° schmelzendes *Tribromid*, welches in kaltem Chloroform leicht löslich ist. *Se.*

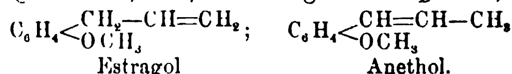
Albert Baur. Ueber die Phenole des Butyltoluols und deren Aether[4]). — Die Untersuchung hatte den Zweck, festzustellen, welchen Einfluſs auf den Geruch nach Moschus die Einführung der Methoxylgruppe in das Trinitrobutyltoluol hat. Es wurden deshalb die Phenole des Butyltoluols hergestellt, diese nitrirt und ätherificirt. Die Phenole des Butyltoluols lassen sich durch Erhitzen der Kresole mit Isobutylalkohol und Zinkchlorid am Rückfluſskühler erhalten. Das bereits von Effront[5]) beschriebene *Butyl-o-kresol* vom Siedep. 235 bis 237° kann sowohl aus o-Kresol und Isobutylalkohol, als auch aus o-Kresol und Pseudobutylchlorid, sowie durch Schmelzen von butyltoluolsulfosaurem Natrium (aus m-Butyltoluol) mit Kalihydrat hergestellt werden, die Isobutylgruppe lagert sich hierbei in die tertiäre Butylgruppe um. Das durch Nitriren dieses auf drei verschiedenen Wegen gewonnenen Butyl-o-kresols hergestellte *Trinitrobutylkresol*

---

[1]) JB. f. 1870, S. 554. — [2]) Ber. 27, 2347. — [3]) JB. f. 1893, S. 1473. — [4]) Ber. 27, 1614—1619. — [5]) JB. f. 1884, S. 735 (Isobutyl-o-kresol).

krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86°, der durch Umsetzung des Trinitrobutylkresolsilbers mit Methyljodid in ätherischer Lösung hergestellte *Trinitrobutylkresol-Methyläther* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelblichweifsen Nadeln, die bei 69 bis 70° schmelzen und nicht nach Moschus riechen. Wird aber *m-Kresolmethyläther* mit Isobutylbromid oder mit Pseudobutylchlorid unter Zusatz von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht ein butylirter Kresoläther, aus dem sich durch Nitriren ein sehr stark nach Moschus riechendes Gemisch von *Dinitrobutylkresol-Methyläther* und *Trinitrobutylkresol-Methyläther* erhalten läfst. Durch Oxydation mit dem Chromsäuregemisch wird der Butylkresoläther vollständig verbrannt. — Das auf die vorstehend angegebene Weise aus Anisol gewonnene *butylirte Anisol*, eine aromatisch riechende, bei 220 bis 222° siedende Flüssigkeit, liefert bei vorsichtigem Nitriren ein in glänzenden gelben Blättchen krystallisirendes *Dinitroderivat* vom Schmelzp. 100 bis 101°, das nicht nach Moschus riecht. *Se.*

M. E. Grimaux. Estragonöl und seine Bildung aus Anethol [1]). — Wie im Isoeugenol und Isosafrol, so befindet sich im Anethol eine Propenylgruppe. Den ersten beiden Verbindungen entsprechen Isomere, nämlich das Eugenol und Safrol, die etwa 16° niedriger sieden als ihre Isoverbindungen, und die statt der Propenyl- eine Allylgruppe in der Seitenkette haben. Die Umwandlung der Allylgruppe im Eugenol und im Safrol in die Propenylgruppe geschieht durch Erwärmen mit alkoholischem Kali. Verfasser hat nun das *Estragol*, den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Estragonöls, dargestellt. Dasselbe siedet von 210,5 bis 212° uncorr., von 215 bis 216° corr.; das Anethol hat den Siedep. 228 bis 229° uncorr., also etwa 16° höher als Estragol. Es lag somit der Gedanke nahe, ob nicht zwischen beiden Körpern die oben erwähnte Isomerie bestehe. In der That geht die Umwandlung von Estragol in Anethol leicht vor sich, wenn man ersteres 24 Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene Anethol war mit dem Anethol aus Anisol identisch. *D* des Estragols ist 0,9325, Brechungsindex $n_D = 1{,}523$.



$$C_6H_4{<}^{CH_2-CH=CH_2}_{OCH_3}\;;\qquad C_6H_4{<}^{CH=CH-CH_3}_{OCH_3}$$

Estragol Anethol.

Eyckmann hat aus dem Betelöl ein Phenol (*Chavicol*) dargestellt, dessen Methyläther (Siedep. 226°) isomer mit dem Anethol zu

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 33—36.

sein scheint. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird derselbe in Anethol umgewandelt. Eykmann giebt daher seinem Methyläther dieselbe Formel, die Verfasser dem Estragol gegeben hat. Da die Siedepunkte des *Methylchavicols* und des Estragols sehr nahe zusammen liegen, so könnten die beiden Verbindungen stereoisomer sein. Das wahre Allylisomere des Anethols scheint dem Verfasser jedoch das Estragol zu sein, da dasselbe gegen das Anethol dieselbe Siedepunktsdifferenz hat, wie Eugenol und Safrol gegen ihre Isomeren. Zum Schlufs wird noch bemerkt, dafs bei der Umwandlung der Allyl- in die Propenylgruppe der Schmelzp. der betreffenden Verbindung stets steigt. *Bru.*

## Naphtol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol aus α-Naphtylamin. D. R.-P. Nr. 74879 [1]). — Die Salze des α-Naphtylamins werden beim Erhitzen mit Wasser im Autoclaven auf 200° in *α-Naphtol* übergeführt. *Sd.*

Frédéric Reverdin. Ueber eine neue Darstellungsweise der Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_6.OH.SO_3H$ (1.4) [2]). — Zur directen Gewinnung der technisch wichtigen *Naphtolsulfosäure* (1.4) [3]) geht man zweckmäfsig von dem *α-Naphtylcarbonat*, $CO(C_{10}H_7O)_2$, aus, das sich durch Einwirkung von Phosgen auf eine wässerige alkalische Lösung des α-Naphtolnatriums in Form eines sandigen Pulvers erhalten läfst und aus Benzol, sowie aus Eisessig in schönen, weifsen Warzen, aus kaltem Ligroin, in dem es sehr wenig löslich ist, in Prismen vom Schmelzp. 130° krystallisirt. Das α-Naphtylcarbonat ist in Wasser unlöslich; es löst sich mehr oder weniger in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Destilliren zersetzt es sich unter Bildung von α-Naphtol, mit Anilin erhitzt, spaltet es sich unter Bildung von *α-Naphtol* und *Diphenylharnstoff*. Wenn α-Naphtylcarbonat (50 kg) unter gutem Umrühren bei 10 bis 20° in Schwefelsäuremonohydrat (150 kg) eingetragen wird, so löst sich das Carbonat in 12 Stunden langsam unter Bildung von *Disulfonaphtylcarbonat* auf. Das Reactionsproduct wird auf Eis (etwa 300 kg) ausgeleert und die Lösung mit Kochsalz (60 kg) versetzt. Das so in fein krystallinischer Form erhaltene Disulfonaphtylcarbonat wird zur Ueberführung in die *Naphtolmonosulfosäure (1.4)* in Wasser gelöst und die Lösung

[1]) Patentbl. 15, 442. — [2]) Ber. 27, 3458—3462. — [3]) JB. f. 1875, S. 648; f. 1888, S. 912.

bis zur Beendigung des durch Entwickelung von Kohlensäure bedingten Schäumens auf 60 bis 70° erhitzt. Die so gewonnene Säure zeigt alle Reactionen, welche für die Naphtolsulfosäure (1.4) charakteristisch sind. Die aus derselben gewonnene Amidonaphtolsulfosäure liefert, mit Salpetersäure behandelt, *β-Naphtochinonsulfosäure*, das aus letzterer Säure hergestellte Anilid geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure [1]) in *β-Oxy-α-naphtochinon* vom Schmelzp. 190° über. Die aus $\alpha$-Naphtylcarbonat gewonnene Naphtolsulfosäure liefert dieselben Azofarbstoffe, wie die auf anderen Wegen hergestellte Naphtolsulfosäure (1.4). *Se.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der im Patente Nr. 40571 beschriebenen $\alpha$-Naphtolsulfosäure S. D. R.-P. Nr. 74644 [2]). — Die $\alpha$-Naphtylaminsulfosäure S (1 Thl.) kann durch Erhitzen mit Wasser (4 Thln.) allein im Autoclaven auf 180 bis 220° in die *α-Naphtolsulfosäure S* übergeführt werden. *Sd.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$-Naphtoldisulfosäuren aus $\alpha$-Chlornaphtalindisulfosäuren. D. R.-P. Nr. 74744 [3]). — Die Disulfosäuren des $\alpha$-Chlornaphtalins werden beim Erhitzen mit concentrirten, wässerigen Lösungen der fixen Alkalien in *α-Naphtoldisulfosäuren* übergeführt. — Nach dem Zusatzpatent Nr. 77446 [4]) kann das vorstehende Verfahren auch zur Darstellung der *Naphtolmonosulfosäuren* benutzt werden. So liefert die $\alpha_1$-$\alpha_2$-Chlornaphtalinmonosulfosäure die Nevile-Winther'sche Naphtolsulfosäure und die $\alpha_1$-$\alpha_3$-Chlornaphtalinsulfosäure die $\alpha_1$-Naphtol-$\alpha_3$-sulfosäure. — Nach dem Zusatzpatent Nr. 77996 [5]) wird auch in der $\alpha_1$-Chlornaphtalin-$\beta_1$-$\alpha_2$-$\beta_4$-trisulfosäure das Chloratom leicht gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht und so die *$\alpha_1$-Naphtol-$\beta_1$-$\alpha_2$-$\beta_4$-trisulfosäure* erhalten. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1$-Amido-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_4$-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 73276 [6]). — Wird die $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_3$-$\beta_4$-disulfosäure mit Natronhydrat und Wasser bei 170° verschmolzen, so bildet sich die *$\alpha_1$-Amido-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_4$-sulfosäure*, welche eine orangegelbe Diazoverbindung liefert. Diese Säure ist nach dem D. R.-P. Nr. 75327 [7]) eine sehr werthvolle Azofarbstoffcomponente. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2$-$\beta_4$-disulfosäure. D. R.-P.

---

[1]) Nach einer Mittheilung von Böninger. — [2]) Patentbl. 15, 419. — [3]) Daselbst, S. 419. — [4]) Daselbst, S. 885. — [5]) Daselbst, S. 1007. — [6]) Daselbst, S. 218. — [7]) Daselbst, S. 563.

Nr. 75432[1]. — Sulfurirt man die $\beta_1$-$\beta_3$-Naphtalindisulfosäure mit 60 proc. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, nitrirt die entstandene $\beta_1$-$\alpha_2$-$\beta_3$-Naphtalintrisulfosäure mit Salpeterschwefelsäure (von 43 Proc. Salpetersäuregehalt) und reducirt die Nitrosäure, so erhält man eine neue *Naphtylamintrisulfosäure* ($\alpha_1$-$\beta_2$-$\alpha_3$-$\beta_4$). Beim Verschmelzen mit Aetzalkalien entsteht aus dieser Trisulfosäure die *$\alpha_1$-Amido-$\alpha_3$-naphtol-$\beta_2$-$\beta_4$-disulfosäure.* *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol aus $\alpha_1$-$\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\alpha_3$-sulfosäure oder $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3$-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 73381[2]. — Sowohl die $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3$-sulfosäure als auch die $\alpha_1$-$\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\alpha_3$-sulfosäure werden durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° unter Abspaltung der Sulfogruppe in das *$\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol* übergeführt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2$-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 75317[3]. — Beim Erhitzen von $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure S mit Alkalien bei 200 bis 210° entsteht die *$\alpha_1$-Amido-$\alpha_4$-naphtol-$\alpha_2$-sulfosäure*, welche in heifsem Wasser schwer löslich ist, mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung giebt und durch salpetrige Säure in eine leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt wird. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3$-sulfosäure aus $\alpha_1$-$\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\alpha_3$-sulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. D. R.-P. Nr. 73607[4]. — Die Naphtylendiaminsulfosäure wird mit verdünnten Mineralsäuren auf 100 bis 110° erhitzt. Die entstehende *$\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3$-sulfosäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, farblosen Nadeln; ihre Diazoverbindung wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-sulfosäure S zerlegt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-Amido-$\alpha_4$-naphtol-$\alpha_3$-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 75055[5]. — Die $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_3$-$\alpha_4$-disulfosäure liefert beim vorsichtigen Erhitzen mit 75 proc. Kalilauge auf 150 bis 160° die *$\alpha_1$-Amido-$\alpha_4$-naphtol-$\alpha_3$-sulfosäure*, welche in Wasser fast unlöslich ist, deren Alkalisalzlösungen rein blau fluoresciren und durch Eisenchlorid grün gefärbt werden, und die eine in

---

[1]) Patentbl. 15, 589. — [2]) Daselbst, S. 241. — [3]) Daselbst, S. 563. — [4]) Daselbst, S. 282. — [5]) Daselbst, S. 536.

gelben, irisirenden Blättchen krystallisirende Diazoverbindung giebt. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtols. D. R.-P. Nr. 77937 [1]). — Zur Reinigung der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 62289 [2]) erhaltenen rohen *$\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3$-sulfosäure* wird diese mit Kreide neutralisirt. Dabei bildet die verunreinigende isomere Säure ein nahezu unlösliches Kalksalz, während das Kalksalz der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3$-sulfosäure in Lösung bleibt. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1$-Amido-$\alpha_4$-naphtol-$\beta_1$-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 75710 [3]). — Die $\alpha$-Naphtylamintrisulfosäure, welche aus $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 40571 mit rauchender Schwefelsäure entsteht, läfst sich durch Erhitzen mit 40proc. Schwefelsäure auf 112 bis 114° in eine neue *$\alpha$-Naphtylamindisulfosäure* überführen, welche in der Alkalischmelze die neue *$\alpha_1$-Amido-$\alpha_4$-naphtol-$\beta_1$-sulfosäure* liefert. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure. D. R.-P. Nr. 73048 [4]). — Wird die beim Sulfuriren von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\alpha_3$-sulfosäure entstehende Disulfosäure dem Verfahren des Patentes Nr. 67062 [5]) unterworfen, so erhält man eine neue *$\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure (L)*, die mit salpetriger Säure eine gelbe, sehr leicht lösliche Diazoverbindung liefert, deren Farbe auf Zusatz von Alkali in Rothviolett umschlägt. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Monoalkylamidonaphtol-$\beta_2$-$\beta_3$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 73128 [6]). — Alkoholische Lösungen der neutralen Salze der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2$-$\beta_3$-disulfosäure werden mit Alkylhalogenen bezw. Benzylchlorid bei Temperaturen unter 100° behandelt. Es gelingt so, eine Alkylgruppe in die Amidogruppe der genannten Säure einzuführen, ohne dafs eine Alkylirung der Hydroxylgruppe erfolgt. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$-$\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure. D. R.-P. Nr. 75066 [7]). — $\alpha_1$-$\beta_4$-Amidonaphtol liefert beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser schwer

---

[1]) Patentbl. 15, 1007. — [2]) Daselbst 13, 431. — [3]) Daselbst 15, 609, 610. — [4]) Daselbst, S. 201. — [5]) Daselbst 14, 345. — [6]) Daselbst 15, 201. — [7]) Daselbst, S. 536.

lösliche Monosulfosäure. Die Alkalisalze dieser Säure zeigen in wässeriger Lösung blaue Fluorescenz. Mit salpetriger Säure liefert die Säure eine ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung der Thonerdesalze der Naphtolsulfosäuren, genannt Alumnole. D. R.-P. Nr. 74209 [1]). — Die Baryum-, Blei- oder Calciumsalze der Naphtolsulfosäuren werden mit Aluminiumsulfat umgesetzt oder die freien Säuren mit Thonerdehydrat behandelt. Sämmtliche so erhaltenen Aluminiumsalze wirken adstringirend-antiseptisch. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verwendung von Naphtalinderivaten als Entwickler in der Photographie. D. R.-P. Nr. 76208 [2]). — Als Entwickler kommen in Vorschlag: α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure, α-Amido-β-naphtoldisulfosäure (Schaeffer), α-Amido-β-naphtoldisulfosäure aus β-Naphtol-β-monosulfosäure F, und α-Amido-β-naphtolcarbonsulfosäure vom Schmelzp. 216°. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zum Drucken mit einer Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols. D. R.-P. Nr. 78440 [3]). — Die leicht lösliche *Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols* läſst sich im Gemisch mit Metallsalzen und Verdickungsmitteln sehr gleichmäſsig auf Gewebe drucken. Die Entwickelung der Farbe geschieht erst beim Trocknen und Dämpfen. *Sd.*

Rob. Henriques. Ueber Thioderivate des β-Naphtols [4]). — Eine Lösung von Chlorschwefel, $S_2Cl_2$ (1 Mol.) in Chloroform wirkt auf eine Lösung von *β-Naphtol* (2 Mol.) in Chloroform unter geringer Erwärmung und starker Salzsäureentwickelung ein. Hierbei entstehen drei Thioderivate, von denen zwei in Chloroform unlöslich sind, während das dritte von diesem Lösungsmittel aufgenommen wird. Die beiden ersten Verbindungen lassen sich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte von einander trennen. Hierbei bleibt ein Körper von der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$, das *Dioxydinaphtylsulfid*, $S(C_{10}H_6OH)_2$, ungelöst zurück, in dem Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung $C_{20}H_{14}S_4O_2$, das *Dithiodioxydinaphtyldisulfid*, $(S_2.C_{10}H_6.OH)_2$, enthalten. Aus der Chloroformlösung läſst sich die Verbindung $C_{20}H_{14}S_2O_2$, das *Dioxydinaphtyldisulfid*, $HO.C_{10}H_6.S.S.C_{10}H_6.OH$, gewinnen. Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf β-Naphtol entsteht also zunächst,

[1]) Patentbl. 15, 337. — [2]) Daselbst, S. 738. — [3]) Daselbst, S. 1030. — [4]) Ber. 27, 2993—3005.

wenn auch nicht in bedeutender Menge, Dioxydinaphtyldisulfid, nach der Gleichung: $S_2Cl_2 + 2C_{10}H_7OH = 2HCl + HO.C_{10}H_6.S.S.C_{10}H_6.OH$. Aufserdem wirkt der Chlorschwefel der Hauptsache nach wie ein Gemisch von $SCl_2$ und Schwefel, es entsteht als Hauptproduct das Dioxydinaphtylsulfid, $S(C_{10}H_6.OH)_2$, der freie Schwefel wird theils als solcher abgespalten, theils vereinigt er sich mit dem Dioxydinaphtyldisulfid zu Dithiodioxydinaphtyldisulfid, $C_{20}H_{14}S_4O_2$. — Das *Dioxydinaphtylsulfid* bildet kleine, farblose, durchsichtige, stark glänzende Krystalle oder lange, seideglänzende Nadeln. Beide Modificationen schmelzen bei 211°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in siedendem Alkohol, am leichtesten in Essigäther und Amylalkohol, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen langsam mit blaugrüner Farbe. Silbersalze spalten aus ihrer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung kein Schwefelsilber ab, ihr Bleisalz, ein gelber, amorpher Niederschlag, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, ihre *Acetylverbindung*, $(C_{10}H_6O.C_2H_3O)_2S$, krystallisirt aus Eisessig in langen, weifsen, bei 193° schmelzenden Nadeln. — Das *Dithiodioxydinaphtyldisulfid* scheidet sich aus Schwefelkohlenstoff in grofsen, schwefelgelben, flächenreichen Krystallen vom Schmelzp. 141° aus. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Körpers scheidet beim Kochen mit Silberlösung Schwefelsilber ab. Das *Bleisalz* des Dithiodioxydinaphtyldisulfids ist ein orangefarbener Niederschlag, seine *Acetylverbindung*, $C_{20}H_{12}S_4O_2(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, bei 164° schmelzenden Nädelchen. — Das *Dioxydinaphtyldisulfid* löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, es krystallisirt in weichen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 166°. Seine *Acetylverbindung*, $C_{20}H_{12}S_2O_2(C_2H_3O)_2$, schmilzt bei 194°, sein Bleisalz ist orangefarben, beim Kochen mit Silberlösungen spaltet die Verbindung Schwefelsilber ab. Von den beim Kochen von β-Naphtol in alkalischer Lösung mit überschüssigem Schwefel entstehenden Körpern, welche Lange[1]) beschreibt, ist der bei 210° schmelzende mit dem *Dioxydinaphtylsulfid*, der bei 160 bis 170° schmelzende mit dem *Dioxydinaphtyldisulfid* identisch. Die von Loth und Michaelis[2]) aus Thionylchlorid und β-Naphtoläther hergestellte Verbindung $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$ ist der *Aethyläther des Dioxydinaphtylsulfids*. — Auf Zusatz einer Lösung von *Ferricyankalium* zu einer alkalischen Lösung von *Dioxydinaphtylsulfid* fällt das *Dehydrodioxydinaphtylsulfid*, $C_{20}H_{12}SO_2$,

[1]) JB. f. 1888, S. 1500. — [2]) Dieser JB., S. 1338.

als ein ziegelrother, voluminöser Niederschlag aus[1]). Die Verbindung krystallisirt aus Aether, Eisessig oder Alkohol in grofsen, hochrothen Krystallen vom Schmelzp. 155°, sie ist durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Dioxydinaphtylsulfids entstanden. Das Dehydrodioxydinaphtylsulfid ist vollkommen neutral, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe und bildet, in kochendem Eisessig gelöst, auf Zusatz von Phenylhydrazin ein *Dihydrazon*, $(C_{10}H_6 . N_2H . C_6H_5)_2S$, welches in ziegelrothen Nadeln ausfällt und bei 184° schmilzt. Beim Kochen des Dehydrodioxydinaphtylsulfids mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein Isomeres des Dioxydinaphtylsulfids, das *i-Dioxydinaphtylsulfid*, lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 152°, welche sich von der bei 211° schmelzenden, gleich zusammengesetzten Verbindung durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheiden, durch rothes Blutlaugensalz wieder zu dem rothen Dehydrokörper oxydirt und beim Kochen mit Alkalilösung leicht in das schwer lösliche Isomere vom Schmelzp. 211° zurückverwandelt werden. Beim schnellen Erwärmen von *i-Dioxydinaphtylsulfid* mit der 20 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100° entweicht viel schweflige Säure und es findet eine Condensation zu *Dinaphtylenthiophen*, $(C_{10}H_6)_2S$, statt. Diese Verbindung löst sich ziemlich schwer in Alkohol und Aether, aus siedendem Eisessig krystallisirt sie in eigelben, leichten Nädelchen vom Schmelzp. 147°, die sich unzersetzt destilliren lassen und in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich sind. Durch die Ueberführbarkeit in Dinaphtylenthiophen unterscheidet sich das i-Dioxydinaphtylsulfid ganz besonders von seinem bei 211° schmelzenden Isomeren. Auf die theoretischen Erörterungen von Henriques über die Constitution des Dehydrodioxydinaphtylsulfids und seiner Abkömmlinge sei verwiesen und nur noch erwähnt, dafs das normale Dioxydinaphtylsulfid und das i-Dioxydinaphtylsulfid möglicher Weise als stereoisomere Verbindungen aufzufassen sind. *Se.*

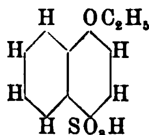
M. Schiller-Wechsler. Ueber Thioderivate des $\beta$-Naphtols[2]). — Es wird darauf hingewiesen, dafs durch Einwirkung von rothem Blutlaugensalz auf eine, mit Henriques' Dioxydinaphtyldisulfid[3]) identische Schwefelnaphtolverbindung ein orangerother, amorpher Körper, das *Thiodinaphtyloxyd*, entsteht, dessen Darstellung durch das D. R.-P. Nr. 64 816 geschützt ist. Dieses Thio-

[1]) Die Ferricyanverbindungen der anderen Thioderivate des Naphtols sind gelblich-weifse Niederschläge. — [2]) Ber. 27, 3448—3449. — [3]) Wohl Dioxydinaphtylsulfid (?) [*Se.*].

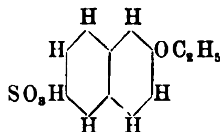
dinaphtyloxyd ist wahrscheinlich mit dem Henriques'schen *Dehydrodioxydinaphtylsulfid* identisch, es wird bei Hautkrankheiten angewendet. *Se.*

G. Tassinari. Die Thioderivate des $\beta$-Naphtols [1]. — Es wird auf die früheren Arbeiten Tassinari's [2] über die Einwirkung von Halbchlorschwefel, $S_2Cl_2$, und Chlorschwefel, $SCl_2$, auf Phenol und seine Homologen aufmerksam gemacht. Das *Dioxynaphtylsulfid* schmilzt nach Tassinari bei 214 bis 215°, sein *Acetylderivat* bei 200° [3]. *Se.*

P. Heermann. Ueber Naphtolätherderivate. III. Sulfonirung des $\alpha$- und $\beta$-Naphtoläthyläthers [4]. — Beim Sulfoniren von *$\alpha$-Naphtetol ($\alpha$-Naphtoläthyläther)* (1 Thl.) mit 96- bis 100proc. Schwefelsäure (1 Thl.) und Erwärmen der Mischung bis zum vollständigen Erstarren auf dem Wasserbade entsteht die *$\alpha_1$-$\alpha_2$-Naphtetolsulfosäure*:




welche beim Nitriren mit der berechneten Menge Salpetersäure in den *$\alpha_1$-$\alpha_2$-Nitronaphtoläther* [5], bei Behandlung mit überschüssiger Salpetersäure in den *$\alpha_1$-$\beta_2$-$\alpha_2$-Dinitronaphtoläther* [6] übergeht. Eine mit der obigen Säure identische Verbindung läſst sich durch Aethyliren der $\alpha_1$-$\alpha_2$-Naphtolsulfosäure erhalten. Die freie $\alpha_1$-$\alpha_2$-Naphtetolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich, ihr in glänzenden Blättchen krystallisirendes Natriumsalz löst sich ziemlich leicht in Wasser und Essigsäure, schwer dagegen in Kochsalzlösung. Gegen alkoholisches Ammoniak, sowie gegen wässerige und alkoholische Kalilauge ist diese Naphtoläthersulfosäure sehr widerstandsfähig. Rauchende Schwefelsäure mit etwa 20 Proc. Anhydrid führt den $\alpha$-Naphtoläther in ein Gemenge von Naphtolsulfosäuren über. — Aus $\beta$-Naphtoläther und Schwefelsäure entsteht nach demselben Verfahren die *$\beta_1$-$\beta_2$-Naphtetolsulfosäure* (der Aether der Schäffer-schen Säure):




[1] Ber. 27, 3238. — [2] JB. f. 1887, S. 1307; f. 1890, S. 1246 f. — [3] Vgl. die betreffenden Angaben von Henriques, dieser JB., S. 1366. — [4] J. pr. Chem. [2] 49, 130—134. — [5] JB. f. 1891, S. 1417. — [6] JB. f. 1867, S. 721; f. 1891, S. 1418 (*$\beta_1$-, $\alpha_2$-, $\alpha_1$-Dinitronaphtoläthyläther*).

welche mit der durch Aethyliren der $\beta_1$-$\beta_2$-*Naphtolsulfosäure* entstehenden Verbindung identisch ist. Dieser Aether der Schäffer-schen Säure ist anscheinend die einzige Naphtoläthersulfosäure, welche den charakteristischen aromatischen Geruch des $\beta$-Naphtoläthers besitzt. Das $\beta_1$-$\beta_2$-naphtolsulfosaure Natrium ist in Wasser und Eisessig schwer löslich. Die Säure selbst ist gegen alkoholisches Kali und Ammoniak sehr beständig. — Ueberschüssige rauchende Schwefelsäure (mit etwa 20 Proc. Anhydrid) liefert mit $\beta$-Naphtoläther nur ein Gemisch von Naphtolsulfosäuren. Beide Naphtolsulfosäuren bilden mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die $\beta$-Naphtetolsulfosäure entsteht die $\alpha_1$-$\beta_1$-$\beta_2$-*Nitronaphtoläthersulfosäure*:

H NO$_2$
H OC$_2$H$_5$
SO$_3$H H
H H

welche sich mit Zinkstaub und Essigsäure zu einer Amidoverbindung reduciren läfst. Letztere liefert nach dem Diazotiren mit Naphtolsulfosäuren Farbstoffe, verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen und läfst sich auch direct weiter diazotiren und copuliren. Zu vorstehender Abhandlung macht C. Duisberg[1]) eine Bemerkung, auf welche P. Heermann[2]) erwidert. *Se.*

E. Noelting. Ueber das Abrastol[3]). — Das *$\beta$-naphtolsulfosaure Calcium*, $(C_{10}H_7OSO_3)_2Ca + 3H_2O$, wird unter dem Namen „*Abrastol*“ zur Haltbarmachung der Weine angewandt. Nach den Untersuchungen von Dujardin-Beaumetz und Stackler hat dieses Salz hervorragende antiseptische Eigenschaften, es wird bei innerlichem Gebrauche auch in aufsergewöhnlich grofsen Mengen gut vertragen, erst 26 g Abrastol, auf einmal genommen, wirken toxisch. Zur Weinconservirung werden höchstens 10 g Abrastol auf 1 Hektoliter, also 0,1 g auf 1 Liter Wein, verwandt. Gesundheitsschädliche Stoffe bilden sich bei der Zersetzung des Abrastols im Weine nicht. Aus Abrastol und Kaliumbitartrat entstehen Calciumtartrat, $\beta$-naphtolsulfosaures Kalium und freie $\beta$-Naphtolsulfosäure nach der Gleichung: $(C_{10}H_7OSO_3)_2Ca + KC_4H_5O_6 = CaC_4H_4O_6 + C_{10}H_7OSO_3K + C_{10}H_7OSO_3H$[4]). Die freie $\beta$-Naphtolsulfo-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **49**, 320 (zur Abhandlung: „Ueber Naphtolätherderivate III“ von P. Heermann). — [2]) J. pr. Chem. [2] **49**, 504 (Herrn Duisberg zur Erwiderung). — [3]) Monit. scientif. **42**, I, 257—258. — [4]) Dieser JB., S. 794; Scheurer-Kestner, Compt. rend. **118**, 74.

säure setzt sich mit überschüssigem Weinstein zu Weinsäure und $\beta$-naphtolsulfosaurem Kalium um, sie wird durch heifse Mineralsäuren in $\beta$-Naphtol und Schwefelsäure gespalten, nicht aber durch kalte, verdünnte Weinsäure. Wenn aber auch durch die lange Einwirkungsdauer der Weinsäure auf die Naphtolsulfosäure diese Umsetzung eintreten sollte, so würden sich aus 0,1 g Abrastol höchstens 0,06 g $\beta$-Naphtol und 0,08 g Kaliumsulfat bilden, letzteres Salz entsteht durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure auf Weinstein. Die Benutzung des Abrastols zur Weinconservirung ist also dem Gypsen des Weines vorzuziehen, da die zulässige Menge Kaliumsulfat, welche durch letzteres Verfahren in den Wein gelangt, bis zu 2 g im Liter betragen kann. *Se.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1$-Naphtol-$\alpha_1$-$\beta_4$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 77 596 [1]). — $\beta_1$-Naphtol-$\beta_4$-monosulfosäure wird mit Schwefelsäurechlorhydrin sulfurirt, wodurch man die neue $\beta_1$-*Naphtol*-$\alpha_1$-$\beta_4$-*disulfosäure* erhält. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung einer $\beta_1$-$\beta_4$-Amidonaphtoldisulfosäure. D. R.-P. Nr. 75 142 [2]). — Die $\beta_1$-$\beta_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180 bis 220° eine $\beta_1$-$\beta_4$-*Amidonaphtoldisulfosäure*, welche in heifsem Wasser schwer löslich ist, deren Alkalisalze in wässeriger Lösung blaugrüne Fluorescenz zeigen, und die eine schwer lösliche braunrothe Diazoverbindung giebt. *Sd.*

S. Cannizzaro u. A. Andreocci. Untersuchung des Dimethylnaphtols [3]). — Von dem *Oxydationsproduct*, $C_{12}H_{12}O_2$, welches Cannizzaro u. Carnelutti [4]) aus *Dimethylnaphtol* mit Chromsäure erhalten hatten, wurde das *Hydrazon*, das *Oxim* und zwei *Anhydride* des letzteren, das eine grün, das andere orangegelb, dargestellt. Ferner wurde das Dimethylnaphtol in das entsprechende *Dimethylnaphtylamin* übergeführt. Letzteres bildet lange, weifse Prismen, welche bei 74° schmelzen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und sich in Alkohol, sowie in Aether leicht, in Wasser wenig lösen. Das Chlorhydrat (des Dimethylnaphtylamins) ist in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig, das orangegelbe *Chloroplatinat* in Alkohol ziemlich leicht löslich. *Se.*

---

[1]) Patentbl. 15, 934. — [2]) Daselbst, S. 536. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3. II, 359—360. — [4]) JB. f. 1882, S. 973.

## Phenole mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff.

H. E. Caufse. Einwirkung der Aldehyde auf mehrwerthige Phenole. Aromatische Acetale[1]. — Der Verfasser hat die Einwirkung der Aldehyde auf mehratomige Phenole in den Jahren 1885 bis 1890 eingehend studirt und hierüber eine Reihe von Mittheilungen veröffentlicht, welche in den früheren Jahrgängen des Jahresberichtes[2] bereits besprochen worden sind. Er fafst die Ergebnisse seiner Arbeiten nunmehr in einer ausführlichen Abhandlung zusammen, auf deren Einzelheiten hiermit verwiesen sei. *Se.*

Emil Fischer u. Walter L. Jennings. Ueber die Verbindungen der Zucker mit den mehrwerthigen Phenolen[3]. — Die meisten mehrwerthigen Phenole verbinden sich bei Gegenwart von starker Salzsäure mit den Aldosen (Glucose, Arabinose, Galactose, Xylose und Glucoheptose) zu nicht krystallisirbaren Verbindungen, welche möglicher Weise anders constituirt sind, wie die Glucoside. Zur Gewinnung von *Arabinose-Resorcin*, $C_{11}H_{14}O_6$, werden 5 Thle. *Arabinose* (1 Mol.) und 3,7 Thle. *Resorcin* (1 Mol.) in 6 Thln. Wasser gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet. Aus dem schliefslich erhaltenen Reactionsproducte läfst sich das Arabinose-Resorcin durch Alkohol als ein fast farbloser, flockiger Niederschlag ausfällen. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, aber sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther; beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sie sich bei etwa 275° unter Verkohlung. Sie giebt nicht die für die Zucker charakteristischen Reactionen, sondern gleicht in mancher Hinsicht dem Resorcin. Läfst man 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Arabinose nach dem vorstehend angegebenen Verfahren einwirken, so entsteht ein von dem Arabinose-Resorcin verschiedenes, in Alkohol lösliches Product. Aehnliche Verbindungen bilden sich durch Combination des *Resorcins* mit dem *Traubenzucker*, nämlich ein in Alkohol unlösliches Präparat *(Glucose-Resorcin)* aus gleichen Molekülen der Componenten, eine in Alkohol lösliche Verbindung bei Anwendung von 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Traubenzucker. In letzterem Falle bildet sich in kleinerer Menge

---

[1] Ann. chim. phys. [7] 1, 90—115. — [2] JB. f. 1886, S. 1266; f. 1887, S. 1313f; f. 1888, S. 1455f.; f. 1890, S. 1216f.; vgl. auch JB. f. 1872, S. 391 (Baeyer); f. 1883, S. 965 (Michael und Comey); f. 1884, S. 1016 (Trzcinski); f. 1886, S. 1281f. (Michael und Ryder); daselbst, S. 1624 (Claus und Trainer); daselbst, S. 1625 (Claisen). — [3] Ber. 27, 1355—1362.

ebenfalls *Glucose-Resorcin*, $C_{12}H_{16}O_7$. Durch warme, 5 proc. Salzsäure werden beide Substanzen theilweise in Traubenzucker und Resorcin gespalten, eine Reaction, welche umkehrbar ist, da sich Resorcin und Traubenzucker beim Erwärmen mit Salzsäure wieder vereinigen. Bei der Arabinose erfolgt diese Verbindung mit dem Resorcin durch warme, verdünnte Salzsäure schneller, das Arabinose-Resorcin ist daher schwerer spaltbar. Die erwähnten Verbindungen des Resorcins mit dem Traubenzucker und der Arabinose geben in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln, am besten beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung, eine sehr schöne fuchsinähnliche Färbung, welche bei starker Verdünnung nach einiger Zeit verschwindet. Die Reaction ist äufserst empfindlich, sie tritt bei allen untersuchten Aldosen nach der Verkuppelung mit Resorcin ein und kann daher allgemein zum Nachweise solcher Kohlehydrate benutzt werden, welche selbst Aldosen sind oder durch starke Salzsäure in solche verwandelt werden. Es können so aufser den einfachen Aldosen Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dextrin, Gummi, Glycogen, Stärke und Baumwollen-Cellulose in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden [1]. — Die Verbindungen des *Brenzcatechins* mit Arabinose, sowie des *Orcins* mit Traubenzucker werden ebenfalls in Form amorpher Pulver gewonnen. Das *Arabinose-Pyrogallol*, $C_{11}H_{14}O_7$, aus gleichen Molekülen der Componenten in der vorstehend beschriebenen Weise gewonnen, ist ein fast farbloses, lockeres Pulver, das in Wasser leicht, in Eisessig sehr schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther fast gar nicht löslich ist, sich ohne zu schmelzen gegen 240° zersetzt und sich gegen Alkalien wie Pyrogallol verhält. Ganz ähnliche Eigenschaften hat die Verbindung des *Pyrogallols* mit dem *Traubenzucker*. *Se.*

A. Peratoner u. F. Finocchiaro. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenole und deren Aether [2]. — *Phenol* giebt mit *Sulfurylchlorid* auch unter verschiedenen Reactionsbedingungen nur *p-Chlorphenol* [3] vom Schmelzp. 36° und dem Siedep. 216 bis 218°. *Benzoylphenol*, für sich oder in ätherischer Lösung mit Sulfurylchlorid behandelt, wird nicht verändert, *Resorcin* giebt *Mono-* und *Dichlorresorcin*. Das von Reinhard [4]) aufserdem noch gefundene *Trichlorresorcin* konnte, auch bei grofsem Ueberschusse an Sulfurylchlorid, nur in sehr kleinen Mengen aufgefunden

[1]) Vgl. JB. f. 1886, S. 2172: Molisch, Färbung des α-Naphtols in starker Schwefelsäure durch Kohlehydrate. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 236—246. — [3]) JB. f. 1867, S. 613 (Dubois); f. 1884, S. 802. — [4]) Vgl. JB. f. 1877, S. 562; f. 1878, S. 558.

werden. *Dibenzoylresorcin*, in wasserfreiem Aether gelöst, wird von Sulfurylchlorid nicht angegriffen. Enthält der Aether Wasser, so giebt dieses mit Sulfurylchlorid Säuren, welche eine Verseifung des Dibenzoylresorcins bewirken. Auch *Diacetylresorcin* wird von Sulfurylchlorid kaum angegriffen, es entsteht nur eine ganz geringe Menge einer chlorhaltigen, flüchtigen Säure, jedenfalls ein Derivat der Essigsäure. — Läfst man Sulfurylchlorid direct auf *Phloroglucin* einwirken, so wird letzteres zum gröfsten Theil verharzt. In wasserfreier ätherischer Lösung dagegen liefert es auch mit weniger als 3 Mol. Sulfurylchlorid *Trichlorphloroglucin*, $C_6Cl_3(OH)_3$, vom Schmelzp. 133 bis 134°[1]), welches aus Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser, aus absolutem Alkohol wasserfrei krystallisirt. Die wasserfreien Krystalle nehmen auch aus der Luft kein Wasser auf. Bei längerer Berührung oder raschem Erhitzen mit überschüssigem Sulfurylchlorid verwandelt sich das Trichlorphloroglucin in eine farblose, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit. Wahrscheinlich sind, wie bei der Einwirkung von freiem Chlor, *Chloracetessigsäuren* entstanden. *Triacetylphloroglucin*[2]) (Schmelzp. 104 bis 105°) wird in wasserfreier, ätherischer Lösung ebenfalls durch Sulfurylchlorid nicht verändert. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Phenole werden stets so viele Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt, als Hydroxylgruppen vorhanden sind, und zwar treten die Chloratome zu den Hydroxylgruppen in die Parastellung. Dafs die Aether der Phenole gegen Sulfurylchlorid beständig sind, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dafs sie den Sauerstoff in der Hydroxylform enthalten, während die freien Phenole wohl nur dann mit Sulfurylchlorid reagiren können, wenn der Sauerstoff in ihnen in der Ketonform enthalten ist. *Se.*

A. Peratoner u. A. Genco. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Phenole und deren Aether. II.[3]). — Eine Lösung von 5 g *Hydrochinon* in 50 ccm wasserfreiem Aether wurde unter Kühlung mit ungefähr 12 g (2 Mol.) *Sulfurylchlorid* versetzt. Nach mehrwöchentlichem Stehen wurde der Aether abdestillirt und der bräunliche Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen nadelförmigen Krystalle bestanden aus *o-Dichlorhydrochinon*, $C_6H_2Cl_2(OH)_2$[OH:Cl:Cl:OH = 1:2:3:4]. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure entweichen.

[1]) JB. f. 1885, S. 1258 f. (Webster), S. 1260 (Hazura u. Benedikt). — [2]) JB. f. 1861, S. 760 (Hlasiwetz). — [3]) Gazz. chim. ital. 24, II, 375—396.

Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 144 bis 145°, ist in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroleumäther, löslich und läfst sich sublimiren. Das *Dibenzoylderivat* bildet farblose Schüppchen oder kurze Nädelchen vom Schmelzp. 173 bis 174°, welche in kaltem Alkohol schwer, in kaltem Petroleumäther nicht löslich sind. Die Constitution des o-Dichlorhydrochinons wird dadurch bewiesen, dafs es bei der Oxydation mit Mangansuperoxyd das von den beiden bis jetzt bekannten Dichlorchinonen verschiedene *o-Dichlorchinon*, $C_6H_2Cl_2O_2$, liefert, welches aus Wasser in gelben, glänzenden Blättchen, aus Petroleumäther in dunkeln, gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 96° krystallisirt und durch schweflige Säure wieder in o-Dichlorhydrochinon übergeführt wird. Die Entstehung des o-Dichlorhydrochinons ist auffallend, weil bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phloroglucin und Resorcin die Chloratome zu den Hydroxylgruppen in die Parastellung treten [1]. In der That zeigte sich, dafs das o-Dichlorhydrochinon kein directes Chlorirungsproduct des Hydrochinons, sondern aus *Chinondichlorid* durch Reduction und molekulare Umlagerung entstanden ist. Behandelt man trockenes Hydrochinon ohne Lösungsmittel mit Sulfurylchlorid, so findet auch beim Erwärmen keine Reaction statt. *Dibenzoylhydrochinon* wird sogar in ätherischer Lösung von Sulfurylchlorid nicht angegriffen. Dagegen wirkt letzteres auf das Hydrochinon in ätherischer Lösung wie freies Chlor, bezw. wie $SO_2 + Cl_2$ und es lassen sich durch Anwendung verschiedener Mengen Sulfurylchlorid eine Reihe verschiedener Körper gewinnen. Bei Anwendung von $1/_2$ Mol. Sulfurylchlorid entsteht *Chinhydron*, bei 1 Mol. *Chinon* und aus diesem durch Einwirkung von schwefliger Säure, bezw. Chlorwasserstoffsäure *Hydrochinon* und *Monochlorhydrochinon* (Schmelzp. 105 bis 106°), bei $1^1/_2$ Mol. *Chinondichlorid*, $C_6H_4O_2 . Cl_2$ (Schmelzp. 146°), bei 2 Mol. aufser diesem noch *Chinontetrachlorid*, $C_6H_4O_2 . Cl_4$ (Schmelzp. etwa 200°), bei 3 Mol. hauptsächlich Chinontetrachlorid und aufserdem *Chloranil*, $C_6Cl_4O_2$. — Das Gemisch von Chinondi- und -tetrachlorid (Schmelzp. 170 bis 176°), welches sich durch oftmaliges Krystallisiren aus Ligroin und Chloroform trennen läfst, wurde zuerst für *Monochlorhydrochinondichlorid*, $C_6H_3Cl(OH)_2 . Cl_2$, gehalten und daher letzteres zum Vergleiche aus Monochlorhydrochinon in ätherischer Lösung und Sulfurylchlorid dargestellt. Das Monochlorhydrochinondichlorid schmilzt nicht, sublimirt aber bei 195 bis 200°. Das Tetrachlorid war nicht darstellbar, mit überschüssigem Sulfuryl-

[1] Vgl. das vorangehende Referat.

chlorid entsteht Chloranil. — Das *o-Dichlorhydrochinon* wird daher zweckmäſsiger direct aus seiner Muttersubstanz, dem Chinondichlorid, dargestellt, indem eine Lösung von 1 g des letzteren in 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure gesättigt und dann 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Als Nebenproduct entsteht *Monochlorhydrochinon*, welches durch fractionirte Krystallisation des Reactionsproductes aus Wasser leicht entfernt werden kann und als Hauptproduct o-Dichlorhydrochinon vom Schmelzp. 144° in guter Ausbeute hinterläſst. — *Monochlorchinondichlorid* wird in wässeriger Lösung bei 0° durch schweflige Säure in fünf bis sechs Tagen zu *Trichlorhydrochinon*, $C_6HCl_3(OH)_2$, reducirt, welches nach je einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Ligroin bei 132 bis 133° schmilzt. Auch *Chinontetrachlorid* liefert mit schwefliger Säure Trichlorhydrochinon. *Se.*

G. Freyſs. Ueber krystallisirtes Guajacol[1]). — Wenn reines *Guajacol* unter seinen Krystallisationspunkt abgekühlt und dann mechanisch erschüttert wird, so krystallisirt es stets bei derselben Temperatur wieder aus. Der Krystallisationspunkt liegt um so niedriger, je unreiner das Guajacol ist. Absolut reines *Guajacol* krystallisirt bei 28,5° und destillirt unter einem Drucke von 738 mm bei 202,4°. Es hat einen starken, eigenthümlichen Geruch und bildet dicke, mehrere Centimeter lange, glasglänzende, durchsichtige Krystalle, welche sich, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, schwach rosa färben, im zerstreuten Tageslicht aber ganz farblos bleiben. Das reine Guajacol krystallisirt nach Beckenkamp im hexagonalen Krystallsysteme, trapezoëdrisch tetartoëdrisch; $a : c = 1 : 0,9933$. — Bei der therapeutischen Verwendung von Guajacol sollte nur das ganz reine Präparat benutzt werden. *Se.*

L. Wenghöffer. Ueber die Reinigung des Guajacols durch starke Abkühlung[2]). — Das flüssige *Guajacol* läſst sich durch eintägiges Abkühlen auf —100° und mittelst gewisser Kunstgriffe in zwei Schichten trennen, deren gröſsere hellere das Guajacol-Riedel-Pictet darstellt. Die kleinere braungelbe Schicht bildet den Rückstand. Das *Guajacol-Riedel* hat bei 24° das spec. Gew. 1,1099, ein Theil desselben löst sich in 88 Thln. Wasser; das *Guajacol-Riedel-Pictet* hat bei 24° das spec. Gew. 1,1171, Löslichkeit in Wasser 1:80; das specifische Gewicht des Rückstandes ist 1,0889 bei 24°, seine Löslichkeit in Wasser 1:200. Beim Acetyliren

[1]) Chemikerzeit. 18. 565—566. — [2]) Pharm. Zeitg. 39, 576—577.

können aus dem ersten Product 92 Proc., aus dem zweiten 98 Proc., aus dem Rückstande 16 Proc. Acetylguajacol gewonnen werden. Die in dem Rückstande enthaltenen hochsiedenden Verunreinigungen sind die Ursache der Färbung des Guajacols durch Licht und seiner Rothfärbung durch concentrirte Schwefelsäure, da das nach vorstehendem Verfahren gereinigte Guajacol durch Belichtung nicht, durch Schwefelsäure nur sehr schwach gefärbt wird. *Se.*

E. Merck. Beitrag zur Kenntnifs des Guajacols [1]). — Aus Methyljodid und Brenzcatechin gewonnenes *Guajacol (Brenzcatechin-Monomethyläther)* [2]) beginnt bei 0° oder etwas unter 0° zu krystallisiren. Reines Guajacol siedet bei 205° und schmilzt bei 33°, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridlösung erst blau, dann grün, schliefslich gelb gefärbt. Käufliches Guajacol wird in wässeriger Lösung durch Eisenchloridlösung zwar auch blau gefärbt, nimmt aber dann nur eine schwache Gelbfärbung an; bei Verwendung von reinem Guajacol ist die Endreaction madeirafarbig. Mit der Concentration der Eisenchloridlösung ändern sich die Farbenerscheinungen. Im käuflichen Guajacol sind etwas über 30 Proc. krystallisirtes Guajacol enthalten. *Se.*

P. Marfori. Ueber das synthetische krystallisirte Guajacol [3]). — Die chemischen und physiologischen Eigenschaften des synthetischen krystallisirten *Guajacols* wurden mit denjenigen des aus Buchenholzkreosot gewonnenen reinen Guajacols verglichen und bis auf einen Punkt vollkommen übereinstimmend gefunden. Während das letztere mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte eine charakteristische purpurrothe Färbung giebt, liefert das synthetische Guajacol diese Färbung erst beim Erhitzen. Wenn das Erhitzen einige Zeit fortgesetzt wird, geht die rothe Farbe in Smaragdgrün über. Von 2 g synthetischem Guajacol, die einem Hunde gereicht wurden, fanden sich 1,4 g im Harn wieder, ein Beweis für die Leichtigkeit, mit welcher das Guajacol vom Verdauungscanal aufgenommen wird. Das aus dem Harn wiedergewonnene Guajacol gab die Rothfärbung mit Schwefelsäure schon in der Kälte. Für den therapeutischen Gebrauch ist das synthetische Guajacol dem aus Buchenholztheer vorzuziehen. *Se.*

Fritz Lüdy. Ueber Guajacol und einige Derivate [4]). — Zur fabrikmäfsigen Herstellung von krystallisirtem *Guajacol* wird reinem

---

[1]) Merck'scher Ber. über das Jahr 1893, S. 11—12; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 466. — [2]) Vgl. Béhal u. Choay, JB. f. 1893, S. 1209. — [3]) Ann. chim. farm. 20, 279—283. — [4]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 32, 469—473; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 32.

flüssigem Guajacol ein Krystallsplitter zugesetzt und die Flüssigkeit stark abgekühlt. Die anschiefsende Krystallisation wird durch Ausschleudern gereinigt, dann destillirt und mehrmals umkrystallisirt. Das feste reine Guajacol schmilzt bei 28,5° und siedet bei 203 bis 204°, es hat bei 18° das spec. Gew. 1,1355 bis 1,1370, 1 Thl. Guajacol löst sich in 50 Thln. Wasser. Bei der Reimerschen Synthese zur Umwandlung der Phenole in Oxyaldehyde kann anstatt wässeriger, alkoholische Kalilauge angewandt und das Chloroform statt auf einmal tropfenweise zugesetzt werden. Diese Modificationen ermöglichen die Patentirung einer technischen Synthese des Vanillins. *Se.*

A. Cutolo. Ueber die Guajacolglycolsäure [1]). — Eine Mischung von *Guajacol* (1 Mol.) und *Monochloressigsäure* (1 Mol.) wurde etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde ein Ueberschufs von 20 proc. Natronlauge zugesetzt, die syrupartige Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene *Guajacolglycolsäure*, $C_6H_4(OCH_3)OCH_2COOH$, bildet schöne, weifse Nadeln vom Schmelzp. 120°, welche in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Das *Barytsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ba.3H_2O$, krystallisirt in prismatischen, zu Warzen vereinigten, in Wasser leicht löslichen Nädelchen, ebenso das *Silbersalz*, $C_9H_9O_4Ag$. Letzteres färbt sich am Licht röthlich. *Se.*

Wilhelm Adolphi. Zur Kenntnifs des Espentheers [2]). — *Espentheer* ist eine schwarze, ölige, fast schmierige Flüssigkeit von unangenehm brenzlichem Geruche. Die in derselben enthaltenen Krystallflitterchen verschwinden schon bei schwachem Erwärmen und geben keine Pimarsäurereaction [3]). Der Espentheer löst sich fast vollständig in absolutem Alkohol und Aceton, nur unvollkommen in 95 proc. Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, leicht in Alkali. Sein specifisches Gewicht ist 1,0586 bei 15°, sein Säuregrad, auf Essigsäure berechnet, 4,4 Proc. Beim Destilliren des Theeres aus einer Kupferretorte erhält man etwa 72 Proc. stark saures Destillat, welches mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt wird. Der ölige Theil des Destillates liefs sich durch Schütteln mit dem gleichen Volumen 20 proc. Kalilauge in zwei Schichten trennen, deren obere aus *Kohlenwasserstoffen* (15 Proc. des angewandten Theers) und deren untere

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 63—64. — [2]) Arch. Pharm. 232, 321—328. — [3]) JB. f. 1884. S. 1451.

aus einer alkalischen Lösung von unreinen *Phenolen* (16,7 Proc. des angewandten Theers) bestand. Die alkalischen Waschwasser des Destillates enthielten hauptsächlich *Essigsäure*, aufserdem in geringer Menge *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure* und *Capronsäure*. Aus den Kohlenwasserstoffen wurde *Paraffin* (Schmelzp. 38°), aus den ersten, zwischen 200 und 230° übergehenden Antheilen der Phenole *Guajacol* mittelst seiner Pikrinsäureverbindung [1]) abgeschieden. Das niedrig siedende Phenol des Espentheers besteht also aus Guajacol, nicht wie im Birkentheer, aus einem einatomigen Phenol. *Se.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gemischter Schwefelsäureester mit je einem Alkylrest der fetten und aromatischen Reihe. D. R.-P. Nr. 73165 [2]). — Alkylschwefelsäurechloride werden bei Gegenwart von Alkalien auf Phenole zur Einwirkung gebracht. Der *Schwefelsäureguajacyläthylester*, $C_2H_5O-SO_2-OC_6H_4OCH_3$, bildet ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und unter geringer Zersetzung bei 200° siedet. Der *Schwefelsäureeugenyläthylester* siedet bei 240°, der *Schwefelsäureisoeugenyläthylester* bei 235°. *Sd.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Kohlensäureestern des Brenzcatechins und seiner Monoalkyläther. D. R.-P. Nr. 72806 [3]). — Brenzcatechin oder seine Monoalkyläther werden als solche oder in Form ihrer Salze mit Phosgen eventuell im Druckgefäfse und bei Gegenwart eines als Lösungsmittel dienenden indifferenten Stoffes (Benzol) behandelt: $2\,C_6H_4(OH)OC_2H_5 + COCl_2 = CO(OC_6H_4OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$. Die so entstehenden Stoffe sind neutral, farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, geruch- und geschmacklos und ätzen nicht die Haut. Im thierischen Organismus werden sie in Kohlensäure und die betreffenden Phenole zerlegt. *Sd.*

H. Dubois. Neue Aether des Guajacols [4]). — Behufs Gewinnung von *Guajacolsuccinat*, $C_4H_4O_4(C_6H_4OCH_3)_2$, wird Guajacol in Natronlauge gelöst, auf 0° abgekühlt und etwas mehr als die berechnete Menge Succinylchlorid allmählich eingetragen. Die Reaction mufs hierbei stets alkalisch bleiben. Das sich ausscheidende weifse Pulver wird mit schwach alkalischem Wasser

[1]) JB. f. 1893, S. 1177. — [2]) Patentbl. 15, 198; s. auch S. 559, D. R.-P. Nr. 75456. — [3]) Daselbst, S. 103. — [4]) L'Union Pharmaceutique 1894, S. 11; Apoth.-Zeitg. 9, 952; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 209.

gewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Das Guajacolsuccinat bildet feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 136°, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether wenig löslich, in Chloroform, Aceton und heifsem Petroleumäther leicht löslich sind. — *Guajacolphosphat*, $PO(C_6H_4OCH_3O)_3$, entsteht, wenn die durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung von Guajacol in Natronlauge unter Einhaltung der alkalischen Reaction langsam mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosphoroxychlorid versetzt wird. Das sich nach mehreren Stunden ausscheidende erstarrende Oel wird aus Petroleumäther umkrystallisirt. Das Guajacolphosphat krystallisirt in farblosen, harten Tafeln vom Schmelzp. 98°, die in Wasser und Aether unlöslich, in Chloroform und Aceton leicht löslich sind und sich im Vacuum ohne Zersetzung destilliren lassen. *Se.*

R. Anschütz und W. Posth. Ueber zwei cyklische Ester des Brenzcatechins [1]. — Der *Phosphorigsäureester des Brenzcatechins*, $C_6H_4(O_3P)C_6H_4(PO_3)C_6H_4$ oder $PO_3(C_6H_4)_3(O_3P)$, bildet sich beim Erwärmen einer mit Phosphortrichlorid versetzten Lösung von *Brenzcatechin* in Benzol. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung wird das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck abgedunstet und der Rückstand unter 1 mm Druck fractionirt. Es geht dann bei 202 bis 203° der *Phosphorigsäureester des Brenzcatechins*, $(C_9H_6O_3P)_2$, als eine farblose Flüssigkeit über, welche sich an der Luft in einen festen, bei 100 bis 101° schmelzenden Körper verwandelt. Auf dieselbe Weise läfst sich durch Erwärmen einer Lösung von *Brenzcatechin* und Thionylchlorid in Benzol der *Schwefligsäureester des Brenzcatechins*, $C_6H_4(O_2SO)$, erhalten. Diese Verbindung ist eine farblose, leicht bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,409 bei 15° und dem Siedep. 210 bis 211° unter 760 mm Druck und 98,5 bis 99° unter 16 mm Druck. *Se.*

D. Vorländer. Ueber Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole. V. Aethylenäther des Hydrochinons und Brenzcatechins [2]. — *Aethylenbishydrochinon*, $HO.C_6H_4.O.CH_2{-}CH_2.O.C_6H_4.OH$, entsteht bei fünfstündigem Erhitzen einer Lösung von Natrium (6,9 g) in der 15 fachen Menge absolutem Alkohol mit *Hydrochinon* (16,5 g) und *Aethylenbromid* (30 g) im geschlossenen Gefäfse auf 95 bis 100°. Das Reactionsproduct wird mit Essigsäure angesäuert, der entstehende Krystallbrei abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen. Diese Krystalle sind in verdünnter

[1] Ber. 27, 2751—2753. — [2] Ann. Chem. 280, 201—206.

Natronlauge gröfstentheils löslich, aus der alkalischen Lösung läfst sich das Aethylenbishydrochinon durch Säuren ausfällen. Die Verbindung krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in silberglänzenden Blättchen, welche bei 219 bis 220° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und auch in siedendem Eisessig löslich, in Wasser und den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich sind und Silberlösung in der Hitze reduciren. Von den Abkömmlingen des Aethylenbishydrochinons wurden dargestellt: die *Diacetylverbindung*, $C_{18}H_{18}O_6$, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 137 bis 138°; die *Bisbromacetylverbindung*, $C_{18}H_{16}O_6Br_2$, aus Bromacetylbromid und Aethylenbishydrochinon, glänzende, lange Blätter vom Schmelzp. 156°; die *Diäthylverbindung*, $C_{18}H_{22}O_4$, feine, bei 149° schmelzende Blättchen. — Zur Darstellung des *Brenzcatechinäthylenäthers*, $C_8H_8O_2$, wird Brenzcatechin (27,5 g) mit fein gepulvertem Kaliumhydroxyd (35 g) gemischt, Wasser (4 ccm) und Aethylenbromid (60 g) zugesetzt und neun Stunden auf 100° erhitzt. Dem mit Wasser verdünnten und mit Natronlauge übersättigten Reactionsproduct wird der Brenzcatechinäthylenäther durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Die Verbindung ist ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, das unter 25 mm Druck bei 124°, unter 758 mm Druck bei 216° siedet, mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, sowie in Chloroform löst. Durch in Eisessig gelöste Salpetersäure (spec. Gew. 1,51) wird sie in *Mononitrobrenzcatechinäthylenäther*, $C_8H_7O_4N$, kleine, gelbliche, bei 121° schmelzende Nadeln, übergeführt. *Se.*

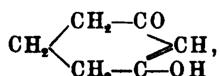
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Amidoguajacol aus Nitroacet-o-anisidin. D. R.-P. Nr. 76771 [1]). — Wenn man das von Mühlhäuser [2]) beschriebene Nitroacet-o-anisidin mit Alkalien kocht, bildet sich in kurzer Zeit unter Entweichen von Ammoniak das schwer lösliche Alkalisalz des *Nitroguajacols*. Durch Reduction läfst sich daraus das *Amidoguajacol* gewinnen, welches sich in kaltem Wasser schwer löst und bei 184° schmilzt; das salzsaure Salz schmilzt unter Zersetzung bei 242°. *Sd.*

Pokorny. Notiz über die Entwickelung von Resorcingrün auf baumwollenen, wollenen und seidenen Geweben [3]). — Die Entwickelung des Farbstoffes bezw. seines Eisenlackes auf der Faser kann nach Angabe des Verfassers in der Weise erfolgen,

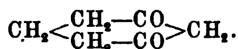
[1]) Patentbl. 15, 785. — [2]) Ann. Chem. 207, 239; JB. f. 1881, S. 543. — [3]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1894, S. 116—119.

dafs man das mit Resorcin und Eisensalz imprägnirte Gewebe durch eine saure Nitritlösung passirt. Der Lack wird von der Faser fixirt, während ein wasserlösliches Grün in dem Farbbade gelöst bleibt. *Dd.*

G. Merling. Ueber Dihydroresorcin [1]). — Das Resorcin verbindet sich mit zwei Atomen Wasserstoff leicht zu dem gut charakterisirten *Dihydroresorcin*, welches, ähnlich wie das Phloroglucin [2]), in zwei tautomeren Formen zu bestehen vermag. Es verhält sich in seinen Salzen, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, gegen Brom- und Jodalkyle, sowie gegen Säurechloride wie *m-Oxyketotetrahydrobenzol*:



aber gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Cyanwasserstoff wie *m-Diketohexamethylen*:

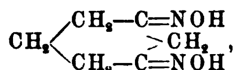


Auf die dem experimentellen Theile der Abhandlung vorausgeschickte Zusammenstellung der Abkömmlinge des Dihydroresorcins sei verwiesen. — Das *Dihydroresorcin* läfst sich am besten nach folgendem Verfahren gewinnen: In die siedende Lösung von 100 g Resorcin in einem Liter Wasser werden unter Einleiten von Kohlensäure im Laufe einer Stunde fünf Kilogramm zweiprocentiges Natriumamalgam eingetragen. Nach je vier Stunden werden 100 ccm siedendes Wasser zugesetzt und, nach vollständigem Verbrauch des Amalgams (etwa 20 Stunden), das Sieden unterbrochen. Mit dem Einleiten von Kohlensäure in das abgekühlte Reactionsproduct wird bis zur beginnenden Ausscheidung von Natriumbicarbonat fortgefahren und der klaren und farblosen Lösung, welche Dihydroresorcinnatrium und freies Resorcin enthält, letzteres durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen. Die resorcinfreie alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ein nicht krystallisirendes Nebenproduct durch Ausschütteln mit 300 ccm Aether entfernt und dann zur Gewinnung des Dihydroresorcins zehnmal mit je einem Liter Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende gelbliche Syrup (60 bis 70 g) erstarrt beim Erkalten langsam zum Krystallbrei. Die Krystalle werden von der syrupösen Mutterlauge abgesaugt und durch Waschen mit wasserfreiem

---

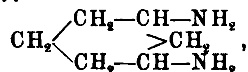
[1]) Ann. Chem. 278, 20—57. — [2]) Vgl. JB. f. 1886, S. 1283 (A. v. Baeyer).

Aether gereinigt. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindunsten und Stehenlassen noch weitere Mengen Krystalle gewinnen. Man erhält so aus 100 g Resorcin 35 bis 40 g reines Dihydroresorcin, die syrupösen Mutterlaugen enthalten noch etwa 50 Proc. derselben Verbindung. Das *Dihydroresorcin*, $C_6H_8O_2$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in wasserfreiem Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus siedendem Benzol, Toluol und Essigäther krystallisirt es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 104 bis 106° nicht unzersetzt schmelzen. Die wässerige Lösung des Dihydroresorcins reagirt stark sauer, sie wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Die alkalischen Lösungen der Verbindung bleiben an der Luft völlig farblos. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung giebt Dihydroresorcin einen Silberspiegel, bei längerem Erhitzen auf seine Schmelztemperatur verwandelt es sich in ein *Condensationsproduct*, $C_{12}H_{14}O_3$, eine gelbe, glasartige, in Wasser unlösliche Masse. — *Dihydroresorcinnatrium*, $C_6H_7O.O.Na$, bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als eine farblose, strahlige Krystallmasse zurück, welche sehr zerfliefslich ist und neutral reagirt. *Dihydroresorcinbaryum*, $(C_6H_7O.O)_2Ba$ und *Dihydroresorcincalcium*, $(C_6H_7O.O)_2Ca$, sind farblose, strahlige, luftbeständige, in Alkohol unlösliche Krystallmassen, welche durch Kohlensäure theilweise zersetzt werden. *Dihydroresorcinsilber*, $C_6H_7O.O.Ag$, durch Kochen von wässeriger Dihydroresorcinlösung mit kohlensaurem Silber erhalten, krystallisirt in grauen, glänzenden Nadeln. — Bei der Oxydation einer durch 30 g krystallisirte Soda alkalisch gemachten Lösung von 10 g Dihydroresorcin in 1500 ccm Wasser mit einer Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 3500 ccm Wasser in der Kälte entsteht zunächst *Glutarsäure*, welche durch weitere Einwirkung des Oxydationsmittels in *Bernsteinsäure* übergeht. Unter Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen (vergl. die Originalabhandlung) gelingt es, nahezu die berechnete Menge Glutarsäure zu erhalten. Aufserdem bildet sich etwas *Oxalsäure*. — *Dihydroresorcindioxim*:

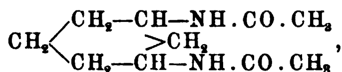



scheidet sich beim Vermischen concentrirter wässeriger Lösungen von *Dihydroresorcin* (1 Mol.), salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol.) als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Aus wässeriger

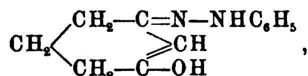
Lösung scheidet es sich in Prismen oder Nadeln mit 2 Mol. Wasser, bezw. in Krystallwarzen oder feinen Nadeln mit 1 bis 2 Mol. Wasser aus, je nachdem die Krystallisation aus sehr verdünnter oder aus concentrirter Lösung erfolgt. Das Krystallwasser entweicht beim Stehen über Schwefelsäure. Das entwässerte Oxim schmilzt bei 154 bis 157°, es zersetzt sich unter Gasentwickelung gegen 200° und verpufft beim raschen Erhitzen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen durch das Oxim reducirt. — In siedender alkoholischer Lösung wird Dihydroresorcindioxim durch Natrium leicht zu *m-Diamidohexamethylen*:



reducirt. Das aus seinem salzsauren Salze, einer harten, farblosen, luftbeständigen Krystallmasse, durch concentrirte Natronlauge abgeschiedene m-Diamidohexamethylen siedet unter 752 mm Druck bei 193° und ist ein farbloses, etwas dickliches, an der Luft schwach rauchendes Oel vom spec. Gew. 0,956 bei 15°, das sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung mischt und in absolutem Aether leicht löslich ist. Das *Platindoppelsalz* der Base, $C_6H_{10}(NH_2.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, orangegelben Prismen, das *Golddoppelsalz*, $C_6H_{10}(NH_2.HCl.AuCl_3)_2.2H_2O$, in schönen, goldgelben Prismen oder Nadeln. *Diacetyl-m-diamidohexamethylen*:

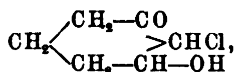


bildet sich beim Mischen von m-Diamidohexamethylen (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (1,5 Thln.) und krystallisirt aus einer heifsen Mischung von Alkohol und Essigäther in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 256°, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. — *Dihydroresorcinphenylhydrazon*:

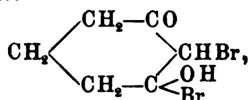


entsteht als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag beim Eintropfen einer wässerigen Phenylhydrazinlösung (1 Mol.) in eine wässerige Dihydroresorcinlösung (1 Mol.) unter Umschütteln. Aus heifsem, verdünntem Weingeist krystallisirt das Hydrazon in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 176 bis 177°. — Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Dihydroresorcin in Chloroform wird das Gas unter Wärme-

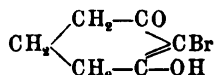
entwickelung absorbirt. Nach kurzer Zeit scheidet sich *Monochlortetrahydroresorcin*:



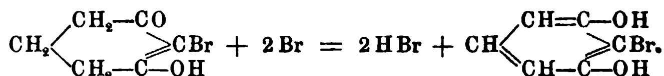
als ein farbloses, krystallinisches, in Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol fast unlösliches Pulver aus, welches beim Lösen in Wasser in Chlorwasserstoff und Dihydroresorcin zerfällt. — *Dibromtetrahydroresorcin*:



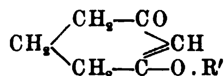
fällt beim Eintropfen einer Lösung von Brom (1 Mol.) in Chloroform in eine kalt gehaltene Lösung von Dihydroresorcin (1 Mol.) in Chloroform als ein farbloses, krystallinisches Pulver aus, eine sehr unbeständige Verbindung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff abspaltet und beim Auflösen in viel siedendem Wasser unter Abgabe von 1 Mol. Bromwasserstoff in *Monobromdihydroresorcin*, $C_6H_7BrO_2$, farblose, mikroskopische Prismen, übergeht. Dieselben schmelzen unter Bromwasserstoffentwickelung bei 166°. Dem Monobromdihydroresorcin kommt die Constitutionsformel



zu, da es durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff zu *Dihydroresorcin* reducirt wird. Brom wirkt auf *Monobromdihydroresorcin* unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von *Monobromresorcin* ein, nach der Gleichung:

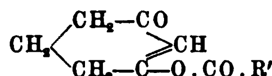


Jod- und Bromalkyle reagiren mit Dihydroresorcinsilber unter starker Erwärmung und Bildung der *Dihydroresorcinäther*:

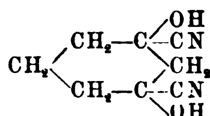


farblosen und geruchlosen Oelen, welche beim Stehen über Schwefelsäure nicht erstarren und durch Wasser leicht in Dihydroresorcin und die betreffenden Alkohole gespalten werden. Dargestellt wurden der *Methyl-*, *Aethyl-* und *Allyläther* des *Dihydroresorcins*.

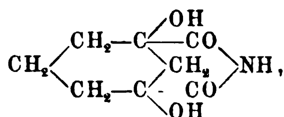
Die noch leichter durch Wasser zersetzlichen *Acylderivate des Dihydroresorcins*:



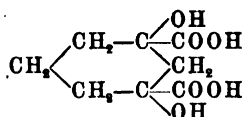
entstehen unter heftiger Reaction und starker Wärmeentwickelung durch Einwirkung von Säurechloriden auf Dihydroresorcinsilber als dickflüssige, farb- und geruchlose, nicht erstarrende Oele. Das *Acetyldihydroresorcin* dunstet beim Stehen an feuchter Luft Essigsäure ab und erstarrt allmählich zu einem Krystallkuchen von Dihydroresorcin, das *Benzoyldihydroresorcin* geht an feuchter Luft in ein Gemenge von Benzoësäure und Dihydroresorcin über. Die Reindarstellung der Aether und der Acylderivate des Dihydroresorcins gelang ihrer leichten Zersetzlichkeit halber nicht. — Sowohl mit wässeriger, wie mit nascirender Blausäure vereinigt sich Dihydroresorcin zu *Dihydroresorcindicyanhydrin*:



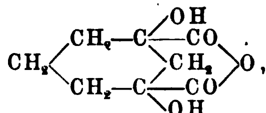
einem gelben, bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkali nicht erstarrenden Syrup, welcher in wässeriger Lösung theilweise in Dihydroresorcin und Cyanwasserstoff dissociirt wird. — Bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali, welches das Dihydroresorcin bindet, erfolgt diese Dissociation augenblicklich. — Wird Dihydroresorcindicyanhydrin (1 Thl.) in kalter concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 (2 Thln.) gelöst und verhindert, dafs die Temperatur der sich allmählich erwärmenden Lösung 45° übersteigt, so entsteht nach einigen Stunden ein aus Salmiak und *Dioxyhexahydroisophtalimid*:



bestehender Krystallbrei. Der Salmiak wird durch Verdünnen mit Wasser gelöst und das Imid durch Krystallisation aus siedendem Wasser in schönen, stark glänzenden Prismen gewonnen. Dieselben schmelzen unter Gasentwickelung bei 272 bis 273° und sind in Alkalilauge leicht löslich. Durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Salzsäure werden Dihydroresorcindicyanhydrin und Dioxyhexahydroisophtalimid zu *Dioxyhexahydroisophtalsäure*:



verseift, welche durch ein ziemlich umständliches Verfahren [1]) in reinem Zustande gewonnen werden kann. Die Säure krystallisirt aus ihrer heiſs gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln oder glänzenden Prismen, sie ist in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leicht löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich und schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 217 bis 218°. Das *dioxyhexahydroisophtalsaure Baryum*, $C_8H_{10}O_6Ba . 4H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen. In der Mutterlauge von der Herstellung der Dioxyhexahydroisophtalsäure ist das *Dioxyhexahydroisophtalsäureanhydrid*:



enthalten. Zur Gewinnung desselben zieht man die beim Eindampfen der Mutterlauge hinterbleibende Krystallmasse mit absolutem Alkohol aus, welcher das Anhydrid löst, während die beigemengte Dioxyhexahydroisophtalsäure gröſstentheils ungelöst zurückbleibt. Auch durch Zersetzen des dioxyhexahydroisophtalsauren Baryums mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats auf dem Wasserbade entsteht fast reines Anhydrid. Das *Dioxyhexahydroisophtalsäureanhydrid* krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 174 bis 176° In Wasser ist es sehr leicht löslich, beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in groſsen, gut ausgebildeten Krystallen aus. — Versuche, durch Reduction des Dioxyhexahydroisophtalimids eine neue Combination von Piperidin mit Hexamethylen zu erhalten, blieben erfolglos. Dagegen gelang es, das Dioxyhexahydroisophtalimid durch Einwirkung von Natrium in amylalkoholischer Lösung theilweise in ölige Basen umzuwandeln, aus denen sich *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, sowie eine mit Wasser nicht mischbare Base abscheiden lieſs. *Se.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines Dihydroresorcins. D. R.-P. Nr. 77317 [2]). — In die siedende wässerige Lösung von Resorcin wird unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure

[1]) Vgl. die Originalabhandlung S. 51 f. — [2]) Patentbl. 15, 870.

2proc. Natriumamalgam eingetragen. Die alkalische Flüssigkeit wird dann mittelst Aether vom unveränderten Resorcin befreit, hierauf angesäuert und das *Dihydroresorcin* mit Aether ausgezogen. Es bildet glänzende Prismen vom Schmelzp. 104 bis 106° und reagirt stark sauer. *Sd.*

J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Verwendung von freiem Trinitroresorcin als rauchloses Pulver. D. R.-P. Nr. 76511 [1]). — Trinitroresorcin läfst sich durch eine wesentlich schwächere Initialzündung zur Detonation bringen, als Pikrinsäure. Es soll daher unvermischt als rauchloses Pulver zu verwenden sein. *Sd.*

J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Anwendung von 1-3-Diamido-4-6-dioxybenzol als photographischer Entwickler. D. R.-P. Nr. 75131 [2]). *Sd.*

H. Cousin. Einwirkung der Halogene auf Homobrenzcatechin [3]). — Wenn in eine Lösung von *Homobrenzcatechin* in Essigsäure Chlor bis zur beginnenden Rothfärbung eingeleitet wird, so entsteht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zunächst ein Hydrat des Trichlorhomobrenzcatechins, feine, weifse Nadeln, welche sich am Licht braun färben, beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ihr Krystallisationswasser sehr leicht verlieren und in wasserfreies *Trichlorhomobrenzcatechin*, $C_7H_5Cl_3O_2$ (Schmelzp. 179 bis 180°), übergehen. Wird das Einleiten von Chlor bei erhöhter Temperatur fortgesetzt, so färbt sich die Lösung tiefroth und beim Abkühlen scheiden sich lebhaft roth gefärbte, sehr kleine Krystallblättchen, das *o-Chinon des Trichlorhomobrenzcatechins*, $C_7H_3Cl_3O_2$, ab. Dasselbe Chinon bildet sich auch beim Nitriren einer alkoholischen Lösung von Trichlorhomobrenzcatechin mit einer Mischung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) und Eisessigsäure, es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und kochender Essigsäure, sein Schmelzpunkt liegt bei 97 bis 98°. Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Homobrenzcatechin färbt sich die Lösung blafsgelb unter Bildung chlorreicherer, noch nicht näher untersuchter Verbindungen. — Bei der Einwirkung von Brom auf festes Homobrenzcatechin bis zur Beendigung der Absorption entwickelt sich Bromwasserstoff und es entsteht *Tribromhomobrenzcatechin*, $C_7H_5Br_3O_2$, welches aus schwefelsäurehaltiger verdünnter Essigsäure in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 164° krystallisirt. Dieselben färben sich bei Belichtung braun und sind in Wasser unlöslich. Wird

[1]) Patentbl. **15**, 784; s. auch S. 1050, D. R.-P. Nr. 78103. — [2]) Patentblatt **15**, 576. — [3]) Compt. rend. **118**, 809—811.

das Tribromhomobrenzcatechin mit einem Ueberschusse von Brom erhitzt oder in essigsaurer Lösung mit zuvor mit Essigsäure verdünnter Salpetersäure nitrirt, so scheidet sich das *o-Chinon des Tribromhomobrenzcatechins*, $C_7H_3Br_3O_2$, sehr kleine, tiefroth gefärbte Blättchen vom Schmelzp. 117 bis 118°, aus. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und heifser Essigsäure löslich. — Jodhaltige Abkömmlinge des Homobrenzcatechins konnten nicht dargestellt werden. *Se.*

De Forcrand. Ueber den thermischen Werth der Functionen des Orcins [1]). — Zur Bestätigung der Constitution des *Orcins* als Di-m-dioxytoluol, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, OH_{[5]})$, wurden das *Mononatriumorcin* und das *Dinatriumorcin* hergestellt und die Lösungswärmen dieser Körper bestimmt. Diese Natriumverbindungen sind harte, schwach blafsroth oder braun gefärbte Krusten, welche sich an der Luft rasch dunkel färben. Die Lösungswärme des Mononatriumorcins wurde zu 8,46 Cal., die des Dinatriumorcins zu 17,44 Cal. gefunden. Als Ergebnifs der Untersuchung lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

| | Cal. |
|---|---|
| Wasserfreies Orcin, fest + Na, fest = H + Mononatriumorcin (fest) | + 40,23 |
| Mononatriumorcin, fest + Na, fest = H + Dinatriumorcin (fest) | + 39,13 |
| Wasserfreies Orcin, fest + $Na_2$, fest = $H_2$ + Dinatriumorcin (fest) | + 79,36. |

Bei der Untersuchung anderer Phenole wurden ähnliche Werthe erhalten [2]). *Se.*

De Forcrand. Constitution des Orcins [3]). — Die thermischen Werthe der Functionen des *Phenols*, *Brenzcatechins*, *Resorcins*, *Orcins* und *Pyrogallols* stimmen unter einander fast genau überein, Mittelwerth + 39,05 Cal. Auf Grund der thermischen Untersuchung des *Orcins* läfst sich schliefsen, dafs die beiden Hydroxylgruppen dieser Verbindung sich weder in der Ortho- noch in der Parastellung zu einander befinden können. Es bleibt also nur übrig, die Metastellung für sie anzunehmen, was auch den derzeitigen Ansichten über die Constitution des Orcins entspricht. *Se.*

Alfred Einhorn und Carl Frey. Zur Kenntnifs des Eugenols und Isoeugenols [4]). — *Isoeugenol* [5]) läfst sich durch Schmelzen von *Eugenol* [6]) mit Aetzkali bei einer über 195° liegenden Temperatur

---

[1]) Compt. rend. **118**, 284—286. — [2]) Vgl. das folgende Referat. — [3]) Compt. rend. **118**, 421. — [4]) Ber. **27**, 2455—2460. — [5]) JB. f. 1882, S. 707 f.; f. 1890, S. 1245; f. 1891, S. 1390 f.; f. 1892, S. 2725. — [6]) JB. f. 1877, S. 580; f. 1878, S. 766 f.; f. 1882, S. 708; f. 1883, S. 1634; f. 1884, S. 1825; f. 1885, S. 1817; f. 1886, S. 1249; f. 1888, S. 885; f. 1889, S. 2513; f. 1890, S. 1245; f. 1891, S. 1391.

in quantitativer Ausbeute gewinnen. Zu diesem Zwecke wird Eugenol (1 Thl.) mit Aetzkali (4 Thln.) möglichst schnell auf 220° erhitzt, die Schmelze mit Wasser gelöst, die Lösung gekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des mit Soda gewaschenen ätherischen Auszuges hinterbleibt das *Isoeugenol*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH{=}CH.CH_3)$, als ein braunes Oel, welches durch Destillation im Vacuum gereinigt wird, unter 20 mm Druck zwischen 150 bis 152° siedet und leicht in den krystallinischen Zustand übergeht. Dem von Hlasiwetz und Grabowski[1]) beobachteten Zerfall des Eugenols in der Kalischmelze bei hoher Temperatur (über 280°) in Protocatechusäure und Essigsäure geht demnach eine Umlagerung des Eugenols in Isoeugenol voraus. — Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (15 g) auf eine abgekühlte verdünnte Lösung von Eugenol (5 g) in Natronlauge entsteht der *Phosphorsäuretrieugenylester*, $[C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)O]_3PO$, ein aromatisch riechendes, dickflüssiges, braungelbes Oel. Der analog hergestellte *Phosphorsäuretriisoeugenylester* hat Neigung zum Verharzen. Beide Ester sind nicht destillirbar. — Beim Eintragen von in Alkohol gelöstem Aetzkali (1,7 g) in die warme alkoholische Lösung von Eugenol (5 g) und *Dinitrochlorbenzol*, $[NO_{2[2]}NO_{2[4]}Cl_{[1]}]$ (6,17 g), bildet sich *Eugenyldinitrophenyläther*, $(C_3H_5)(CH_3O)C_6H_3.O.C_6H_3(NO_2)_2$, welcher sich beim Abkühlen des Reactionsproductes in gelben, bei 114 bis 115° schmelzenden Nadeln abscheidet. Der auf dieselbe Weise gewonnene *Isoeugenyldinitrophenyläther* krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130°. Beim Oxydiren dieses Aethers entsteht *Vanillindinitrophenyläther*, $C_6H_3[OC_6H_3(NO_2)_2](OCH_3)(CHO)$, weiſse, bei 131° schmelzende Nadeln, die in Ligroin und Wasser fast unlöslich sind. — *Pikryleugenol*, $(C_3H_5)(CH_3O)C_6H_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$, läſst sich durch Einwirkung von alkoholischem Kali (1,5 g) auf eine warme, alkoholische Lösung von Eugenol (5 g) und *Pikrylchlorid* (7,5 g) erhalten, es krystallisirt aus Eisessig in feinen, gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 93° und ist in Aether leicht löslich. Das ebenso dargestellte *Pikrylisoeugenol* krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, bernsteingelben, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146°. Wird Pikrylisoeugenol (5 g) in Eisessig gelöst und mit Chromsäure (2,7 g) oxydirt, so lassen sich aus dem Reactionsproducte Pikrylvanillin und Pikrylvanillinsäure abscheiden. Das *Pikrylvanillin*, $C_6H_3[OC_6H_2(NO_2)_3](OCH_3)(CHO)$, krystallisirt aus

[1]) JB. f. 1866, S. 372 (Eugensäure).

Aether-Ligroin in grofsen, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 114 bis 116°. Die Verbindung zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Pikrinsäure und Vanillin. Auf Zusatz von Phenylhydrazin zu der Lösung von Pikrylvanillin in Alkohol scheidet sich *Pikrylphenylhydrazin* [1]), rothe Prismen vom Schmelzp. 181°, ab; beim Kochen mit Eisessig läfst sich aus diesem Körper das *Acetylpikrylphenylhydrazin*, $C_6H_5 . N_2H . COCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3$, goldgelbe, bei 236° schmelzende Blättchen, gewinnen. Auch durch Einwirkung von Anilin auf die Lösung des Pikrylvanillins in Eisessig läfst sich der Pikrylrest abspalten. Es entsteht hierbei das *Pikrylanilid* [2]), rothe, sternförmig gruppirte Nädelchen vom Schmelzp. 177 bis 178°. — Die *Pikrylvanillinsäure* krystallisirt aus Aceton als eine gelbe, verfilzte Masse; sie ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, schmilzt bei 184 bis 186° und zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Pikrinsäure und Vanillinsäure. *Se.*

Ferd. Tiemann. Zur Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol [3]). — Bezugnehmend auf das vorstehende Referat wird darauf hingewiesen, dafs der endgültige Nachweis für die Umwandlung von *Eugenol* in *Isoeugenol* durch Erhitzen des Eugenols mit Alkalihydraten unter Zusatz eines Lösungsmittels, sowie der Beweis, dafs das so entstehende Isoeugenol mit dem von Tiemann und Kraaz [4]) aus der Homoferulasäure dargestellten Isoeugenol identisch ist, in Patenten [5]) der Firma Haarmann und Reimer in Holzminden und in einer diesbezüglichen Mittheilung Tiemann's [6]) geführt wurde [7]). *Se.*

A. Einhorn in München. Darstellung von Isoeugenol aus Eugenol. D. R.-P. Nr. 76982 [8]). — Eugenol wird mit Aetzkali rasch auf eine zwischen 195 bis 280° liegende Temperatur erhitzt, wobei es in *Isoeugenol* übergeht. *Sd.*

A. Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von monomolekularen anorganischen Säurederivaten des Isoeugenols. D. R.-P. Nr. 74748 [9]). — Anorganische Säurechloride läfst man in alkalischer Lösung auf Isoeugenol einwirken. Die entstandenen *Säureester des Isoeugenols* lassen sich glatt, ohne Bildung von

---

[1]) JB. f. 1877, S. 497 (*Trinitrohydrazobenzol*). — [2]) JB. f. 1870, S. 523 (*Trinitranilin*). — [3]) Ber. 27, 2580—2581. — [4]) JB. f. 1882, S. 706 f. — [5]) D. R.-P. Nr. 57808 u. Nr. 57568; vgl. JB. f. 1892, S. 2725. — [6]) JB. f. 1891, S. 1390 f. — [7]) Vgl. die älteren Arbeiten von Eykmann, sowie von Ciamician und Silber über denselben Gegenstand; Citate im vorigen Referat. — [8]) Patentbl. 15, 799. — [9]) Daselbst, S. 378.

Zwischenproducten (Vanilloylcarbonsäure) zu Estern der Vanillinsäure oxydiren. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von nitrirten Eugenyl- und i-Eugenylphenyläthern. D. R.-P. Nr. Nr. 74433 [1]). — Man läfst auf nitrirte Halogenbenzole ($\alpha$-Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol) Eugenol oder Isoeugenol in Gegenwart von Alkalien einwirken. Die entstehenden Isoeugenolverbindungen liefern Oxydationsproducte, aus welchen sich Vanilin abspalten läfst. Die neuen Aether schmelzen: *Eugenyldinitrophenyläther* bei 115°, *Isoeugenyldinitrophenyläther* bei 129 bis 130°, *Eugenyltrinitrophenyläther* bei 80°, *Isoeugenyltrinitrophenyläther* bei 144 bis 146°. *Sd.*

Alfred Einhorn und Christian von Hofe. Ueber die Phenacyl- und Acetonyleugenole [2]). — Bei der Einwirkung von, im Methyl halogensubstituirten Methylketonen — Bromacetophenon und Chloraceton — auf die Eugenole entstehen bei Gegenwart von Alkalien die Phenacyl- und Acetonyleugenole. — *Phenacyleugenol (Eugenolacetophenon)*, $C_6H_3(OCH_2.CO.C_6H_5)(OCH_3)(CH.CH{=}CH_2)$, bildet sich unter Abscheidung von Bromkalium, wenn zur alkoholischen Lösung von *Eugenol* (1 Mol.) und *Bromacetophenon* (1 Mol.) eine alkoholische Lösung von Aetzkali (1 Mol.) nach und nach bei Wasserbadtemperatur gegeben wird. Das Phenacyleugenol ist ein braunes, sehr langsam fest werdendes Oel. Die schliefslich erhaltenen Krystalle scheiden sich aus Methylalkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 47,5° aus. Beim Kochen mit alkoholischem Kali zerfällt die Verbindung in Eugenol und *Benzoësäure.* Das *Phenylhydrazon* des Phenacyleugenols krystallisirt aus Alkohol in weifsen, schwach gelblichen Nadelgruppen, es schmilzt bei 82°; das sich aus Phenacyleugenol und salzsaurem Hydroxylamin bildende *Ketoxim*, $C_{18}H_{19}NO_3$, wird zunächst als hellgelbes Oel erhalten, das bei Berührung mit Ligroin fest wird und sich aus diesem Lösungsmittel in weifsen, bei 81 bis 82° schmelzenden Kryställchen abscheidet. Das *Phenacylisoeugenol (Isoeugenolacetophenon)* wird auf dieselbe Weise, wie sein Isomeres, dargestellt. Das zunächst entstehende braungelbe Oel erstarrt bald theilweise freiwillig, es scheidet sich aus Methylalkohol in filzartig verflochtenen, weifsen, bei 83° schmelzenden Nadeln ab. Das *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}N_2O_2$, des Phenacylisoeugenols krystallisirt aus absolutem Alkohol in seideartigen, hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 115,5°, das *Ketoxim*,

---

[1]) Patentbl. 15, 359. — [2]) Ber. 27, 2461—2466.

$C_{18}H_{19}NO_3$, des Phenacylisoeugenols, ein schnell erstarrendes Oel, krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin in glasglänzenden, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 141 bis 142°. Wird Phenacylisoeugenol kurze Zeit in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure gekocht, so polymerisirt es sich zu *Diisoeugenolacetophenon*, $(C_{18}H_{18}O_3)_2$ [1]), weifsen Flocken, die sich aus verdünntem Alkohol als ein weifses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 119 bis 120° abscheiden. — Das Phenacylisoeugenol kann mit einer Ausbeute von 25 Proc. nach folgendem Verfahren in *Phenacylvanillin (Acetophenonvanillin)* übergeführt werden: Phenacylisoeugenol (2 g) wird in Aceton (120 ccm) gelöst, die Flüssigkeit mit einer 5 proc. Kaliumpermanganatlösung (44,8 ccm) versetzt, der Manganniederschlag entfernt und das Aceton abdestillirt. Der hinterbleibende Rückstand wird zur Bindung der gleichzeitig entstandenen Acetophenonvanillinsäure mit Soda behandelt und mit Aether ausgeschüttelt, in den das Phenacylvanillin übergeht. Dasselbe ist zunächst ein gelbes Oel, das beim Uebergiefsen mit Methylalkohol fest wird und aus diesem Lösungsmittel in weifsen, zierlichen Nädelchen vom Schmelzp. 128° krystallisirt. Das Phenacylvanillin vermag sich nur mit einem Molekül Phenylhydrazin zu vereinigen, das Phenylhydrazin greift in die Aldehydgruppe ein. Das so entstehende *Phenacylvanillinphenylhydrazon*, $C_6H_3(OCH_2.CO.C_6H_5)(OCH_3)(CH{=}N_2HC_6H_5)$, krystallisirt aus absolutem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in glänzenden, gelben Schüppchen vom Schmelzp. 161°. Die *Phenacylvanillinsäure (Acetophenonvanillinsäure)*, $C_6H_3(OCH_2.CO.C_6H_5)(OCH_3)(COOH)$, wird aus ihrem Natriumsalz (siehe oben) mit Schwefelsäure abgeschieden, der Flüssigkeit mit Aether entzogen und schliefslich als ein gelbes, bald erstarrendes Oel erhalten. Die Säure krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 169°. — *Acetonyleugenol*, $C_6H_3(OCH_2.CO.CH_3)(OCH_3)(CH_2.CH{=}CH_2)$, entsteht bei etwa zweistündigem Erwärmen von Eugenol (10 g) und Chloraceton (5,7 g) in alkoholischer Lösung mit Aetzkali (4 g) auf dem Wasserbade als ein dickflüssiges, fruchtartig riechendes, gelbbraunes Oel, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und sich nicht unzersetzt destilliren läfst. Das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, des Acetonyleugenols krystallisirt aus Methylalkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 93°. Das *Acetonylisoeugenol* wird auf dieselbe Weise, wie sein Isomeres, hergestellt und hat dieselben Eigenschaften wie dieses. Das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$,

[1]) Vgl. JB. f. 1891, S. 1391 f.

des Acetonylisoeugenols krystallisirt aus Methylalkohol in weifsen, seideglänzenden, bei 145° schmelzenden Nadeln. *Se.*

A. Angeli u. P. Mole. Ueber Diisosafrol und Cubebin [1]). — Eine durch Verdoppelung des Isosafrolmoleküls erhältliche Verbindung $[(CH_2O_2.)C_6H_3.C_3H_5]_2$ bietet wegen möglicher Beziehungen zu Cubebin Interesse; letzteres unterscheidet sich in der Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von 2 At. Sauerstoff $-(C_{10}H_{10}O_3)_2$. *Diisosafrol* wurde durch fünfstündiges Erhitzen von gleichen Raumtheilen Isosafrol und alkoholischer Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160°, Waschen der Masse mit etwas Wasser und Alkohol und Krystallisiren aus Aether in zarten, weifsen Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen bei 145° und besitzen nach dem Ergebnisse der Analysen und mehrerer kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $(C_{10}H_{10}O_2)_2$. Behandlung mit Brom, besonders in Chloroformlösung, führte die Verfasser noch nicht zu einheitlichen Verbindungen, ihre Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt, indessen erhielten sie u. a. ein Bromderivat, welches grofse Aehnlichkeit mit dem nachstehend beschriebenen aus Cubebin erhaltenen Körper besitzt. Dieser hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_8Br_2O_2)_2$ und krystallisirt aus Petroleumäther oder Benzol in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 229°. Ein von Weidel [2]) bei gleichen Arbeitsbedingungen erhaltener Körper zeigte die Zusammensetzung $C_{10}H_7Br_3O_2$, war also mit dem eben beschriebenen wahrscheinlich nicht identisch. *Kw.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2$-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 75962 [3]). — Die $\alpha_1$-$\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\alpha_2$-sulfosäure tauscht beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck auf 220 bis 240° beide Amidogruppen gegen Hydroxylgruppen aus und geht so in die *$\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2$-sulfosäure* über. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-sulfosäure aus $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_3$-$\alpha_4$-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 77285 [4]). — Naphtalin-$\alpha_1$-$\alpha_2$-disulfosäure wird nitrirt, die entstandene Nitrosäure reducirt und die gebildete $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_3$-$\alpha_4$-disulfosäure mit Alkalien bei 250° verschmolzen. Man erhält so die *$\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha$-sulfosäure.* *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2$-$\beta_3$-disulfosäure. D. R.-P.

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 127—130. — [2]) JB. f. 1877, S. 931. — [3]) Patentbl. 15. 659. — [4]) Daselbst, S. 858.

Nr. 75153 [1]). — Erhitzt man die $\alpha_1$-$\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2$-$\beta_3$-disulfosäure mit Mineralsäuren unter Druck etwa zehn Stunden auf 150 bis 160°, so entsteht die $\alpha_1$-$\alpha_4$-*Dioxynaphtalin*-$\beta_2$-$\beta_3$-*disulfosäure* (Chromotropsäure). *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alkylsubstitutionsproducten der $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 73741 [2]). — Erhitzt man die $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäuren in Form ihrer neutralen oder basischen Salze mit Alkylhalogenen oder -sulfaten auf 100°, so tritt nur ein Alkylrest ein und es entstehen $\alpha_1$-*Alkyloxyd*-$\alpha_4$-*naphtolsulfosäuren.* Benzylirt man in analoger Weise die Säuren, so entstehen neben den *Benzyloxynaphtolsulfosäuren* auch die *Dioxynaphtalinsulfosäurebenzylester.* *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1$-Amidodioxynaphtalinsulfosäure aus $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4\,\beta_2\,\beta_3$-trisulfosäure. D. R.-P. Nr. 75097 [3]). — Die $\alpha_1$-Naphtylamin-$\alpha_4\,\beta_2\,\beta_3$-trisulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Alkali die $\alpha_1$-$\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure. Wird diese bei höherer Temperatur mit nicht zu verdünnter Alkalilauge weiter erhitzt, so entsteht die $\alpha_1$-*Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure*, deren alkalische Lösungen rothviolett fluoresciren und welche eine in goldgelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung liefert. *Sd.*

C. Häufsermann und H. Teichmann. Zur Kenntnifs der Diphenole. I. [4]). — Das von Barth und Schreder [5]) durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Phenol neben dem bei 190° schmelzenden $\beta$-Diphenol entstehende $\alpha$-*Diphenol* vom Schmelzp. 123° ist mit dem *Dimetadiphenol (Dimetadioxydiphenyl)* identisch. Letztere Verbindung läfst sich aus zwei verschiedenen Diphenylderivaten herstellen, entweder durch Entamidirung des *o-Dianisidins* und Entmethylirung des entstehenden Dimethyläthers mittelst Jodwasserstoff, oder durch Diazotiren des *Dimetadiamidodiphenyls* [6]) und Kochen des Reactionsproductes mit Wasser. Das nach beiden Methoden erhaltene *Dimetadioxydiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in breiten, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 123,5° und verhält sich gegen Reagentien genau wie das $\alpha$-Diphenol. Neutrales Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung blauviolett, mit Diazobenzolchlorid bildet es in alkalischer Lösung einen orangefarbigen Niederschlag. Der *Dimethyläther* des Di-m-diphenols

---

[1]) Patentbl. 15, 536. — [2]) Daselbst, S. 283. — [3]) Daselbst, S. 490. — [4]) Ber. 27, 2107—2109. — [5]) JB. f. 1870, S. 539; f. 1878, S. 588. — [6]) JB. f. 1887, S. 947.

bildet weifse, seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 36°, die *Diacetylverbindung des Diphenols* schmilzt bei 82,5° und krystallisirt in Blättchen oder Tafeln. *Se.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten von Formaldehyd und Nitrophenolen und Nitrophenoläthern. D. R.-P. Nr. 72490 [1]). — o-Nitrophenole sowie deren Aether lassen sich in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mittelst Formaldehyd in Diphenylmethanabkömmlinge überführen. Das so gewonnene *Dinitrodioxydiphenylmethan* ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich; ziemlich löslich ist es in Xylol und Amylalkohol, leicht löslich in Aetzalkalien. Der Körper schmilzt bei etwa 200° unter Zersetzung. Das aus o-Nitrophenetol gewonnene *Dinitrodiäthoxydiphenylmethan* löst sich ziemlich leicht in Toluol oder Xylol, sintert beim Erhitzen auf 200° zusammen und schmilzt unscharf bei 210 bis 215°. *Sd.*

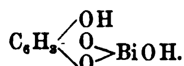
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und Dinitrodiäthoxydiphenylmethan. D. R.-P Nr. 73946 und 73951 [2]). — p-Nitrophenol und p-Nitrophenetol, sowie m-Nitrophenol und m-Nitrophenetol lassen sich in concentrirter Schwefelsäure mit Formaldehyd zu Diphenylmethanabkömmlingen vereinigen. Es schmelzen: *Dinitrodioxydiphenylmethan* aus p-Nitrophenetol bei 230°, aus m-Nitrophenol bei 110°; *Dinitrodiäthoxydiphenylmethan* aus p-Nitrophenetol bei 217 bis 218°, aus m-Nitrophenetol bei 85 bis 90°. *Sd.*

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Thiodioxydiphenylmethansulfosäuren. D. R.-P. Nr. 73267 [3]). — Trägt man Dioxydiphenylmethan in eine Auflösung von Schwefelsesquioxyd in concentrirter Schwefelsäure ein, so entstehen *Thiodioxydiphenylmethansulfosäuren.* Die Natriumsalze dieser Säuren bilden in Wasser leicht lösliche Pulver. Wird dieses Product mit 30proc. Schwefelsäure auf 130° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung der Sulfogruppe *Thiodioxydiphenylmethan.* *Sd.*

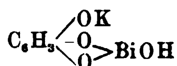
Vittorio Vincenzi. Ueber Pyrogallolwismuth [4]). — Das im Handel vorkommende *Pyrogallolwismuth* (bezogen von F. v. Heyden Nachfolger) war amorph, gelblich grün, geruchlos und geschmack-

[1]) Patentbl. 15, 41—42. — [2]) Daselbst, S. 322. — [3]) Daselbst, S. 218. — [4]) Boll. chim. farm. 1894, S. 483; Apoth.-Zeitg. 9, 687; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 925.

los, es enthielt 55,6 Proc. Wismuth, war demnach nicht ganz rein. Zur Darstellung eines reinen Präparates werden Wismuthcarbonat (2 Thle.) und Pyrogallol (1 Thl.) mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange erwärmt, als noch Kohlensäure entweicht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und bei höchstens 50° getrocknet. Das reine *Pyrogallolwismuth* ist amorph, schwefelgelb und enthält 59,9 bis 60,3 Proc. Wismuth, sowie 36,1 Proc. Pyrogallol, das sich jodometrisch bestimmen läfst. Der empirischen Formel $C_6H_5O_4Bi$ des Pyrogallolwismuths entspricht am besten die Structurformel

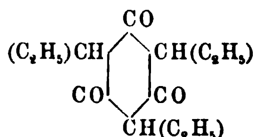


Aus der Lösung der Substanz in Alkali läfst sich durch Alkohol *Wismuthpyrogallolkalium* von der Formel



ausfällen. Die physiologische Untersuchung des Pyrogallolwismuths führte zu folgenden Ergebnissen: Das Pyrogallolwismuth ist, auch in gröfseren Gaben, nicht giftig. Bei der Verdauung wird es nur in ganz geringen Mengen zersetzt; Wismuth geht in den Harn über, Pyrogallol wird oxydirt und ist als solches im Harn nicht nachweisbar. Bei innerlichem Gebrauche von Pyrogallolwismuth treten die unangenehmen Nebenwirkungen des Pyrogallols nicht auf; es kann besonders als desinficirendes Mittel bei Infectionskrankheiten des Darmcanals angewandt werden. *Se.*

A. Combes. Synthese von Hexamethylenderivaten, Triäthylphloroglucin [1]). — Die früher von Combes [2]) durch Einwirkung von wasserfreiem Chloraluminium auf Butyrylchlorid erhaltene *Verbindung* $C_{12}H_{18}O_3$, ein fester, farbloser Körper, welcher bei 107° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 216° destillirt, ist als *Triäthylphloroglucin (Triäthyl-1.3.5-cyklohexan-trion-2.4.6)* [3]) von der Formel



---

[1]) Compt. rend. 118, 1336—1339. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, S. 627. — [3]) JB. f. 1883, S. 930; f. 1884, S. 995.

aufzufassen. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wird Folgendes ausgeführt: Beim Zusammenbringen von Chloraluminium mit Butyrylchlorid in Chloroformlösung vereinigen sich nur 2 Mol. Butyrylchlorid mit einander, nach der Gleichung:



$$2\,C_3H_7COCl = HCl + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH(COCl){-}CH_2{-}CH_3.$$

Das Reactionsproduct wird durch Wasser unter Bildung von Kohlensäure und *Butyron* zersetzt. Die Einwirkung eines dritten Moleküls Butyrylchlorid auf dieses Chlorür führt zu dem Körper $C_{12}H_{18}O_3$. Letzterer zerfällt bei zweistündigem Erhitzen mit überschüssiger wässeriger Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160° quantitativ in *Butyron* (Siedep. 144°), *Kohlensäure* und *normale Buttersäure*, ein Verhalten, das durch die vorstehend angegebene Constitutionsformel in befriedigender Weise erklärt wird. Die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ vereinigt sich mit 3 Mol. Phenylhydrazin, ebenso wie das *Phloroglucin*, welches sich, mit verdünnter Kalilösung auf 160° erhitzt, quantitativ in *Aceton*, *Essigsäure* und *Kohlensäure* spaltet. *Se.*

G. Ciamician und P. Silber. Synthese des Benzophloroglucintrimethyläthers [Methylhydrocotoin oder Benzoylhydrocoton] [1]). — *Phloroglucintrimethyläther* (3 g), in 30 ccm Benzol gelöst, wird mit Benzoylchlorid (2,5 g) und granulirtem Chlorzink (2 g) mehrere Stunden im Oelbade am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Vertreiben des Benzols wurde der Rückstand mit Wasser und Sodalösung gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der *Benzophloroglucintrimethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)_3COC_6H_5$, bildet grofse Blätter vom Schmelzp. 115°, während das aus der *Cotorinde* dargestellte *Methylhydrocotoin* meist in Nädelchen oder Prismen erhalten wurde. Indessen ergab die durch G. B. Negri ausgeführte krystallographische Untersuchung die vollständige Uebereinstimmung des synthetischen mit dem natürlichen Product. Beide bestehen hauptsächlich aus monoklinen Prismen oder Tafeln, enthalten aber in geringer Menge kleine, glänzende und durchsichtige, rechtwinklige oder quadratische Täfelchen des triklinen Systems, welche ebenfalls bei 115° schmelzen. — Zur Darstellung des *Dibenzoylphloroglucintrimethyläthers*, $C_6H(OCH_3)_3(COC_6H_5)_2$, werden bei der oben beschriebenen Reaction auf 3 g *Phloroglucintrimethyläther* 50 ccm Benzol, 9 g Benzoylchlorid und 5 g Chlorzink angewandt. Der Dibenzoylphloroglucintrimethyläther bildet weifse, bei 179° schmelzende Nadeln, er ist in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Wasser und Alkalien gar nicht löslich.

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 574—578.

Mit Salpetersäure giebt er nicht, wie der Monobenzoyläther, eine himmelblaue Färbung. Zu der nachstehenden Tabelle aller von Ciamician und Silber aus den Cotorinden isolirten und näher untersuchten Verbindungen ist zu bemerken, dafs *Cotostoffe* alle vom *Phloroglucin* sich ableitenden, *Paracotostoffe* die beiden bisher in den Cotorinden aufgefundenen Abkömmlinge des *Phenylcumalins* genannt werden, sowie, dafs das bis jetzt in den Cotorinden nicht aufgefundene *Cotogenin* wegen seiner nahen Beziehungen zum Oxyleucotin in die Tabelle aufgenommen wurde.

Cotostoffe:

| Nach Jobst und Hesse | Nach Ciamician und Silber |
|---|---|
| *Cotoin*, $C_{22}H_{18}O_6$ | *Benzophloroglucinmonomethyläther*, $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 . CO . C_6H_5$ |
| *Hydrocotoin*, $C_{15}H_{14}O_4$ | *Benzophloroglucindimethyläther*, $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2OH . COC_6H_5$ |
| *Dibenzoylhydrocoton*, $C_{32}H_{32}O_8$ | *Benzophloroglucintrimethyläther*, $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_3CO . C_6H_5$ |
| | *Piperophloroglucindimethyläther (Protocotoin)*, $C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2OH . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$ |
| *Oxyleucotin*, $C_{34}H_{32}O_{12}$ | *Piperophloroglucintrimethyläther*, $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$ |
| *Cotogenin*, $C_{14}H_{14}O_5$ | *Protocatechuphloroglucintrimethyläther*, $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OH)_2$ |
| *Leucotin*, $C_{34}H_{32}O_{10}$ | Gemenge von *Methylhydrocotoin (Benzoylhydrocoton)* und *Oxyleucotin*. |
| *Dicotoin*, $C_{44}H_{32}O_{11}$ | Existirt nicht als einheitlicher Cotostoff |

Paracotostoffe:

| | |
|---|---|
| *Paracotoin*, $C_{19}H_{12}O_6$ | *Dioxymethylenphenylencumalin*, $C_{12}H_8O_4 = (CH_2O_2)C_6H_3 . C_5H_3O_2$ |
| | *Phenylcumalin*, $C_{11}H_8O_2 = C_6H_5 . C_5H_3O_2$. |

*Se.*

J. Herzig und J. Pollak. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate [1]). — Tribromdiäthylphloroglucin und Tribromtriäthylphloroglucin sind gegen Alkalien vollständig widerstandsfähig, der früher [2]) beobachteten Zersetzung des Tribromphloroglucins mit verdünnten Alkalien bei Wasserbadtemperatur geht daher sehr wahrscheinlich die Umwandlung in Tribromtriketohexamethylen voraus. — *Tribromdiäthylphloroglucin*, $C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$, bildet sich bei der Einwirkung von 8 At.

[1]) Monatsh. Chem. 15, 700—704. — [2]) JB. f. 1885, S. 1261.

Brom auf die Lösung von reinem Diäthylphloroglucin in Eisessig in der Kälte. Die essigsaure Lösung wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und so die gesuchte Verbindung in schönen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 62 bis 64° erhalten. Das Tribromdiäthylphloroglucin wird durch sechsstündiges Kochen mit concentrirter Natronlauge nicht verändert. Das entsprechend der vorigen Verbindung hergestellte *Tribromtriäthylphloroglucin*, $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$, krystallisirt aus Eisessig in schönen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 104°, es wird bei fünfstündigem Erhitzen mit der zehnfachen Menge alkoholischem Kali im Wasserbade nicht angegriffen, dagegen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 140° theilweise in *Tribromdiäthylphloroglucin* (Schmelzp. 63 bis 65°) übergeführt. Bei der Darstellung des Diäthylphloroglucins nach Will und Albrecht [1]) wird höchstens die Hälfte des Phloroglucins in das Diäthylderivat verwandelt, die andere Hälfte ist in der Lauge als *Phloroglucid (Diphloroglucin)*, $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$, enthalten. Mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, geht Phloroglucin fast quantitativ in Phloroglucid über. *Se.*

---

## Alkohole.

O. Manasse. Ueber eine Synthese aromatischer Oxyalkohole [2]). — Unter dem Einflufs von anorganischen Basen, wie Alkalien, Carbonaten, Zink- und Bleioxyd, sowie auch Zinkstaub und Cyankalium, ferner Natriumacetat, vereinigt sich Formaldehyd in wässeriger Lösung mit den zweckmäfsig als Natriumsalze angewendeten Phenolen zu Oxyalkoholen. So entstand aus:

| | | Schmelzp. |
|---|---|---|
| Phenol | Paraoxybenzylalkohol | 111 bis 112° |
| | Saligenin | 82° |
| Guajacol | Vanillinalkohol (+ $CH_2O$, Schmp. 110 bis 111°) | 115° |
| Parakresol | Homosaligenin | 105° |
| m-Kresol | OH—$C_6H_3(CH_3)$—$CH_2OH$ | 117 bis 118° |
| | Orthoverbindung | 105° |
| Thymol | p-Thymotinalkohol | 120 bis 121° |
| o-Oxychinolin | Alkohol $C_{10}H_9O_2N$ + 1 Mol. $CH_2O$ | 141 bis 142° |

*Mg.*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 995. — [2]) Ber. 27, 2409—2413.

L. Lederer. Eine neue Synthese von Phenolalkoholen [1]). — Oxybenzylalkohole bilden sich durch Anlagerung von Formaldehyd an aromatische Phenole, wenn man dem Umstande Rechnung trägt, dafs dieselben durch Säuren leicht verändert resp. verharzt werden. Nichtbeachtung dieses Umstandes verursachte die Erfolglosigkeit früherer Versuche. Dieselbe Reaction wurde auch unabhängig von Manasse [2]) aufgefunden. Folgende Körper werden beschrieben:

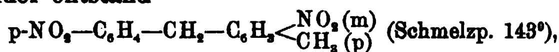
| | | Schmelzp. |
|---|---|---|
| Saligenin | Blätter oder flache Nadeln | 86° |
| p-Oxybenzylalkohol | Nadeln | 110° |
| Oxymethyl-1,2-benzylalkohol | „ | 40° |
| „ -1,3- „ | Krystalle | 110° |
| „ -1,4- „ | Blätter | 107° |
| „ -1,4- „ | Tafeln | 133° |
| Oxymethylpropylbenzylalkohol | Nadeln | 86° |
| Oxymethoxyallylbenzylalkohol | Blättchen | 37° |

*Mg.*

L. Gattermann und H. Rüdt. Ueber die Condensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen [3]). — Aehnlich wie der bei der elektrolytischen Reduction des p-Nitrotoluols intermediär entstehende p-Amidobenzylalkohol sich mit unangegriffenem p-Nitrotoluol zu Nitroamidobenzyltoluol vereinigt, lassen sich auch aromatische Nitroalkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen meistens sehr glatt zu Dinitrodiphenylmethanderivaten condensiren. Der p-Nitrobenzylalkohol oder sein Acetat liefert so mit Nitrobenzol das *m-p-Dinitrodiphenylmethan* vom Schmelzp. 103 bis 104°, das zu *m-p-Diamidodiphenylmethan* vom Schmelzp. 89 bis 90° reducirt zu *m-p-Dinitrobenzophenon* vom Schmelzp. 175° oxydirt werden kann. Das hieraus erhaltene *m-p-Diamidobenzophenon*, Schmelzp. 121 bis 122°, giebt ein Diacetylderivat vom Schmelzp. 218°. Durch Diazotiren und Umkochen entsteht die Dioxyverbindung vom Schmelzp. 200°. Da die entsprechenden p-p- sowie o-p-Derivate bereits bekannt sind, müssen die beschriebenen Körper der p-m-Reihe angehören. Durch Condensation von m-Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol wird ganz analog das *m-m-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzp. 172°) erhalten. (Schmelzpunkt des Ketons 151°, des Diamidokörpers 173 bis 174°, des Dioxykörpers 163 bis 164°.) Diese Schmelzpunkte sowie die Eigenschaften stimmen mit den Derivaten des durch Nitriren von Benzophenon erhaltenen β-Dinitro-

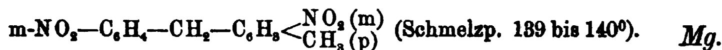
[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 223—226. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 27, 2293—2297.

benzophenons von Städel überein. Aus p-Nitrobenzylacetat und o-Nitrotoluol entstand



$$p\text{-}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_6H_3{<}^{NO_2\,(m)}_{CH_3\,(p)}$$ (Schmelzp. 143°),

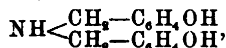
aus m-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrotoluol



$$m\text{-}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_6H_3{<}^{NO_2\,(m)}_{CH_3\,(p)}$$ (Schmelzp. 139 bis 140°). *Mg.*

W. Städel. Notiz über m-Nitrobenzylalkohol [1]). — Abweichend von den Angaben von Grimmaux [2]) und P. Becker [3]) ist der *m-Nitrobenzylalkohol* ein schön krystallisirender Körper vom Schmelzp. 27°. *Mg.*

C. Paal und H. Senninger. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol [Saligenin [4])]. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf Saligenin bei 140° entsteht *o-Dioxybenzylamin*,



$$NH{<}^{CH_2-C_6H_4OH}_{CH_2-C_6H_4OH},$$

identisch mit dem von Fischer und Emmerich [5]) aus Hydrosalicylamid durch Reduction erhaltenen Product. Bei 180 bis 200° entsteht ein über 300° sich zersetzendes amorphes, gelbes Product, dem der Name *Saliretazin* beigelegt wird. Es ist eine schwache Base, gar nicht oder nur spurenweise löslich in den üblichen Lösungsmitteln und besitzt die Zusammensetzung $C_{35}H_{33}O_5N$. Das *o-Oxybenzylanilin* entsteht in quantitativer Ausbeute beim Kochen von 1 Thl. Saligenin mit 5 Thln. Anilin (schon früher von Fischer und Emmerich dargestellt); es besitzt basische und saure Eigenschaften, bildet eine ölige Nitrosoverbindung und ein bei 98° schmelzendes Acetoxyderivat. Das p-Toluidinderivat des Saligenins schmilzt bei 116°. *Mg.*

C. Paal und H. Senninger. Ueber einige Derivate des o-Amidobenzylalkohols [6]). — Durch Vermischen äquimolekularer Mengen Oxalsäure und *o-Amidobenzylalkohol* in concentrirter alkoholischer Lösung entsteht das *saure Oxalat*, weifse, krystallwasserfreie Nadeln, welche in Wasser und heifsem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind und bei 130° schmelzen. Das *Pikrat* bildet aus Alkohol feine, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 110°, welche sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser lösen. Bei der Reduction des o-Amidobenzylalkohols mit Natrium und Alkohol wurde lediglich o-Toluidin erhalten. Durch Ein-

---

[1]) Ber. 27, 2112. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 3, 562. — [3]) Ber. 15, 2090; JB. f. 1882, S. 468. — [4]) Ber. 27, 1799—1804. — [5]) Ann. Chem. 241, 343; JB. f. 1887, S. 928. — [6]) Ber. 27, 1084—1087.

wirkung einer concentrirten, wässerigen Lösung von Natriumnitrit auf die Lösung des Amidoalkohols (1 Mol.) in verdünnter Schwefelsäure ($1^1/_2$ Mol.) entsteht *o-Oxybenzylalkohol (Saligenin)*. Zu seiner Gewinnung wird die Reactionsflüssigkeit nach einigem Stehen auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwickelung erwärmt, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und das Saligenin aus Wasser umkrystallisirt. Weifse, bei 82° schmelzende Blättchen. *Saures o-Diazobenzylalkoholsulfat*, $OH.CH_2.C_6H_4.N{=}N.SO_4H$, wird dargestellt, indem die Lösung des Amidoalkohols in der 10fachen Menge absolutem Alkohol mit der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und in die mit Eis gekühlte Mischung etwas mehr als 1 Mol. Amylnitrit eingetragen wird. Nach Verlauf einer Stunde wird die alkoholische Lösung mit Aether fractionirt gefällt und das Salz so in schwach grünlich gefärbten Nadeln erhalten, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 50° unter Verpuffung in eine voluminöse, hellbraune Masse übergehen. *Resorcin-o-azobenzylalkohol*, $C_6H_3(OH)_2{-}N{=}N.C_6H_4.CH_2.OH$, entsteht durch Diazotiren des Amidobenzylalkohols in verdünnter salzsaurer Lösung bei 0° und Zufügen der berechneten Menge Resorcin, in Natronlauge gelöst. Durch Aussalzen wird das Natriumsalz des Farbstoffes in rothen Flocken erhalten; der freie Farbstoff, aus der ursprünglichen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gleichfalls in rothen Flocken abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 170°. *α-Naphtol-* und *β-Naphtol-o-azobenzylalkohol*, in entsprechender Weise wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, krystallisiren aus Alkohol, die α-Naphtolverbindung in bronzeglänzenden Blättchen, welche bei 182° schmelzen, die β-Naphtolverbindung in dunkel rothbraunen, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 185°. — Epichlorhydrin und o-Amidobenzylalkohol wirken bei kurzem Erhitzen der Mischung zum Sieden auf einander unter Bildung eines Additionsproductes ein. Dasselbe ist kein Chlorhydrat und giebt sein Chlor erst bei der Behandlung mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat ab. Die Reaction spielt sich daher wahrscheinlich zwischen der Aethylenoxyd- und der Amidogruppe ab, und die Substanz ist somit als *γ-Chlor-β-oxypropyl-* oder *β-Chlor-β'-oxyisopropyl-o-amidobenzylalkohol* anzusprechen. Beim Erkalten der Mischung krystallisirt die Verbindung in Kugeln oder Warzen aus, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin in weifsen, flachen, bei 95° schmelzenden Nadeln erhalten

werden. Dieselben sind nicht unzersetzt flüchtig, ziemlich schwer in Wasser und in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. *Kp.*

M. L. Roussel. Ueber den p-Dimethylamidobenzylalkohol [1]). — Der aus Chloralhydrat und Dimethylanilin erhältliche Dimethylamidobenzaldehyd wird durch halbstündiges Kochen mit seinem eigenen Gewichte Kali in gleiche Moleküle *p-Dimethylamidobenzylalkohol* und *p-Dimethylamidobenzoësäure* gespalten. Derselbe destillirt unter 18 mm Druck bei 180 bis 190° und schmilzt bei 62°. Sein Acetylderivat schmilzt bei 102°. *Mg.*

J. Mauthner und W. Suida. Beiträge zur Kenntnifs des Cholesterins [2]). — Nach der vorliegenden Literatur ist das Cholesterin ein ungesättigter Alkohol von der Formel $C_{27}H_{46}O$, sein Oxydationsproduct ist die Cholesterinsäure mit nur 12 Kohlenstoffatomen. Das Chloratom im Cholesterinchlorid, welches an Stelle des Hydroxyls steht, ist nicht leicht beweglich; durch energische Reduction mit Natrium wird es ersetzt unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes. Die Zugehörigkeit des Cholesterins zur aromatischen Reihe ist nicht bewiesen. Durch Wasserabspaltung entstehen aus dem Cholesterin optisch active Kohlenwasserstoffe. Der durch Reduction des Chlorids erhältliche Kohlenwasserstoff, das *Hydrocholesterylen* oder *Cholesten*, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90°. Auch das Cholesten ist optisch wirksam, daher mufs das Molekül ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Das *Cholestendibromid* existirt in zwei Modificationen, das bei 141 bis 142° schmelzende $\alpha$-Derivat krystallisirt rhombisch, das bei 90° schmelzende $\beta$-Derivat monoklin oder triklin. Ihre Formel ist $C_{27}H_{46}Br_2$ und die des Cholestens $C_{27}H_{46}$. Das *Cholestendichlorid* schmilzt bei 119 bis 120°. Durch Reduction konnte weder aus dem Dibromid noch aus dem Dichlorid der Grenzkohlenwasserstoff erhalten werden. Das *Cholesterylchloriddichlorid*, erhalten durch Chlorirung von Cholesterylchlorid, schmilzt bei 106°. Es ist wie die Muttersubstanz von bemerkenswerther Beständigkeit. Das *Cholesterindichlorid*, $C_{27}H_{46}Cl_2O + HO_2$, schmilzt bei 125 bis 136°, und wird durch Chlorirung von Cholesterin in Chloroform erhalten. Bei Gegenwart von Jod entsteht daneben das Substitutionsproduct *Dichlorcholesterindichlorid*, $C_{27}H_{44}Cl_4O$. Mit alkoholischem Kali liefert letztere wohl *Trichloroxycholesten*, $C_{27}H_{43}Cl_3O$. Aehnlich liefert das *Cholesterylacetat* ein *Dichlorid* vom Schmelzp. 93 bis 94°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Cholesterylchlorid entsteht ein Körper $C_{27}H_{44}ClNO_2$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 318—320. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 85—115.

vom Schmelzp. 149°. Der Körper ist nicht mehr fähig, Brom zu addiren, also nicht durch Substitution, sondern durch Addition entstanden, wobei zwei Wasserstoffatome zugleich durch Oxydation zerstört werden. Bei Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid, welches über Chlorcalcium geleitet war, bildete sich ein bei 110° schmelzender Körper $C_{54}H_{88}Cl_4N_8O_8$, aus diesem durch Kaliumacetat der Körper $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$ vom Schmelzp. 147°. Eine ähnliche Verdoppelung des Moleküls wurde von Lorenz[1]) bei der Behandlung von Stilben mit rauchender Salpetersäure und dann mit Alkohol beobachtet ($C_{28}H_{22}N_8O_4$). Aus dem Cholesten entsteht mit nitroser Salpetersäure ein bei 105° schmelzender Körper von der wahrscheinlichen Formel $C_{27}H_{43}NO_2$, der Körper ist offenbar ein durch innere Oxydation verändertes nitrositartiges Additionsproduct, und nicht mehr fähig, Brom zu addiren. Das sogenannte Dinitrocholesterin von Preis und Raymann[2]) konnte nicht erhalten werden; durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin entstanden gelbe, saure Producte, deren Silber- und Cu-Salz-Analysen zu der Formel $C_{18}H_{27}NO_4$ führten. Die vom Cholesten, $C_{27}H_{46}$, sich ableitenden Körper zeigen im Allgemeinen gegenüber den Derivaten des hypothetischen Cholestans, $C_{27}H_{48}$, eine gröfsere Reactionsfähigkeit, was der doppelten Bindung zuzuschreiben ist. So sind die Körper der Cholestenreihe z. B. indifferent gegen $HNO_3$. Da die Körper der Cholestenreihe nur *eine* doppelte Bindung besitzen, dem hypothetischen gesättigten Cholestan also die Formel $C_{27}H_{48}$ zukommt, müssen ringförmige Bindungen vorliegen. Ferner ist mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden. Die Beständigkeit der durch Addition an die Doppelbindung erhaltenen Körper gegen abspaltende Reagentien weist ferner darauf hin, dafs nicht die Gruppe –CH=CH–, sondern $^{C}_{C}{>}C{=}C{<}^{C}_{C}$ in ihnen vorhanden ist. Die Ringe müssen wenigstens theilweise hydrirt sein. Die Existenz von isomeren Bromadditionsproducten weist auf analoge Verhältnisse wie beim Stilben hin. Es liegen wahrscheinlich terpen-naphtenartige Körper oder conjugirte Naphthene vor. *Mg.*

J. Mauthner und W. Suida. Beiträge zur Kenntnifs des Cholesterins[3]). — Analysen von sorgfältig gereinigtem *Cholesterin* aus Gallensteinen als auch von *Cholesterylacetat*, welches sowohl aus Cholesterin, wie aus Cholesterylchlorid hergestellt war, leiten

[1]) Ber. 7, 1096. — [2]) Ber. 12, 224; JB. f. 1879, S. 972. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 362—374.

mit grofser Wahrscheinlichkeit zu der Formel $C_{27}H_{44}O$ des Cholesterins, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als die in der vorigen Abhandlung angenommene. Das analysirte Acetat schmilzt bei 113 bis 114°. Seine Bildung wurde bei dem Versuche beobachtet, Trichlorcholestan oder Cholesterylchlorid in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub zu reduciren. Der Zinkstaub kann beim Cholesterylchlorid durch Zinkacetat ersetzt werden, jedoch nicht durch Kaliumacetat. Aus dem Verhalten des Trichlorcholestans geht hervor, dafs die zwei addirten Chloratome bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig einfach herausgenommen werden, das dritte dagegen ersetzt wird. Eine Bildung blauer Nitrosochloride, wie sie die vermuthete Gegenwart einer Gruppe ${}^{C}_{C}{>}C{=}C{<}^{C}_{C}$ erwarten liefs, konnte nicht beobachtet werden. *Mg.*

Hugo Weil. Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol [1]). — Die für das Hydrol gebräuchliche Formel $H.OH.C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ läfst die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen nur gezwungen erklären; Verfasser nimmt daher die mindestens vorübergehende Bildung einer tautomeren Ketonform an. Hydroxylamin liefert in alkoholischer Lösung ein bei 154° unter Zersetzung schmelzendes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwieriger als das Hydrol lösliches Oxim, $C_{17}H_{23}N_3O$, welches durch Essigsäure und nicht überschüssige Mineralsäuren theilweise wieder gespalten wird. — Natriumbisulfit oder freie schweflige Säure geben mit dem Hydrol eine Sulfosäure, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CHSO_3H$, welche von 120 bis 130° ab Schwefeldioxyd abgiebt, gegen kochende verdünnte Mineralsäuren aber beständig ist und sich mit aromatischen Verbindungen nicht mehr wie das Hydrol condensirt. — Blausäure liefert in der Kälte ein in Nadeln krystallisirendes, bei 124° schmelzendes, in Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren unzersetzt lösliches Nitril, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH.CN$, aufserdem ein Oel, das unmittelbar nach dem Auflösen in Alkohol reichliche Krystallabscheidung desselben Nitrils giebt und möglicher Weise ein um 1 Mol. Wasser reicheres Anlagerungsproduct von Blausäure an das Hydrol darstellt. Durch Oxydation in saurer Lösung wird eine intensiv grün gefärbte, in metallglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz von noch nicht ermittelter Zusammensetzung erhalten. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Nitril zu einer Carbonsäure verseift, aus der Bleisuperoxyd unter Kohlensäureentwickelung das ursprüngliche Hydrol

[1]) Ber. 27, 1403—1409.

wieder in Freiheit setzt, da die erwartete Carbinolcarbonsäure offenbar nicht beständig ist. — Kochen mit schwach ammoniakalischem Ammoniumacetat liefert eine durch stickstoffärmere Condensationsproducte untrennbar verunreinigte Verbindung $\{[C_6H_4(CH_3)_2]_2CH\}_2NH$, welche aus Benzollösung durch Alkohol krystallinisch gefällt wird und den Schmelzpunkt 185° zeigt. *Kw.*

Hugo Weil. Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol [1]. — Das Tetramethyldiamidobenzhydrol liefert beim Erhitzen mit Mineralsäuren neben einer als Leukomethylviolett erkannten Leukobase *p-Dimethylamidobenzaldehyd* vom Schmelzp. 74°. Ersteres entsteht durch Condensation des letzteren mit dem zugleich nach der Gleichung $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl + H_2O = C_6H_5N(CH_3)_2HCl + (CH_3)_2NC_6H_4-CHO$ gebildeten Dimethylanilin. Eine bessere Ausbeute an Aldehyd wird durch Erwärmen des Hydrols mit Eisessig auf dem Wasserbade erhalten. Der Dimethylamidobenzaldehyd ist durch die Fähigkeit charakterisirt, auch in mineralsaurer Lösung mit aromatischen Aminen Benzylidenverbindungen zu geben, welche als stark gefärbte Niederschläge oder Färbungen auftreten, z. B. mit:

| | |
|---|---|
| Benzidin . . . . . . . | ziegelrother Niederschlag |
| Anilin . . . . . . . . | grüngelbe Färbung |
| p-Toluidin . . . . . . | „ „ |
| α-Naphthylamin . . . . | gelbliche „ |
| β-Naphthylamin . . . . | orange Fällung. |

*Mg.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der mono- und dialkylirten Amidobenzhydrole. D. R.-P. Nr. 73147 [2]. — m- und p-Nitrobenzaldehyd condensiren sich mit solchen Alkylanilinen, welche Sulfogruppen enthalten, zu Hydrolsulfosäuren. Diese Hydrolnitrosulfosäuren geben bei der Reduction *Sulfosäuren der alkylirten Amidobenzhydrole*, welche in schwach saurer Lösung sich leicht mit secundären oder tertiären aromatischen Basen zu neuen *Triphenylmethanderivaten* condensiren lassen. *Sd.*

H. Weil in München. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyldiamidobenzhydrolcyanid. D. R.-P. Nr. 75334 [3]. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit wässeriger Blausäure, so scheidet sich allmählich *Tetramethyldiamidodiphenylmethanexocyanid* in Krystallen aus, welches bei 124° schmilzt. Löst man diese Substanz in Eisessig

[1] Ber. 27, 3316—3317. — [2] Patentbl. 15, 202. — [3] Daselbst, S. 563.

und fügt Bleisuperoxyd (1 Mol.) zu, so färbt sich die Flüssigkeit grün und enthält nun das in blauvioletten Krystallen erhältliche salzsaure Salz des *Tetramethyldiamidobenzhydrolexocyanids*. Dieses Hydrolexocyanid condensirt sich leicht mit einer Reihe aromatischer Körper, sowie mit den Salzen des Ammoniaks und der fetten Basen. *Sd.*

J. Biehringer. Ueber Pyronine [1]). — Die *Pyronine* sind von A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim [2]) und von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld [3]) in die Technik eingeführte rothe Farbstoffe der Di- und Triphenylmethanreihe. Als Ausgangsmaterial für ihre Darstellung dienen die durch Condensation von 1 Mol. eines fetten oder aromatischen Aldehyds mit 2 Mol. dialkylirter m-Amidophenole entstehenden Verbindungen. Von ersteren sind bis jetzt der Form-, Acet- und Benzaldehyd und die Nitro-, Amido- und Oxyderivate des letzteren, von letzteren die Dimethyl- und Diäthylverbindungen der Reaction unterworfen, und die entstehenden Producte sind Phenole tetraalkylirter Amidokörper der Diphenylmethan- und Diphenyläthan- bezw. der Triphenylmethanreihe, gemäfs der Gleichung: $RCHO + 2C_6H_4(NR_2)OH = H_2O + RCH[C_6H_3(NR_2)OH]_2$. Die Condensation erfolgt theils direct beim Zusammenbringen beider Körper in alkoholischer Lösung, theils erst mit Hülfe von Condensationsmitteln, wie rauchende Salzsäure, Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure, und findet wahrscheinlich in derselben Weise statt, wie es R. Meyer [4]) für das Fluoresceïn nachgewiesen, indem auch hier der Methankohlenwasserstoff zu den beiden substituirenden Gruppen in o- und p-Stellung tritt. Durch intramolekulare Wasserabspaltung läfst sich in diesen Phenolen eine Ringschliefsung bewirken. Nehmen z. B. die beiden Phenylhydroxyle die o-Stellung zum Methankohlenstoff ein, so bildet sich dabei ein sechsgliedriger, aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoff-Atom bestehender Ring, wie er für die Pyronderivate bezeichnend ist: $RCH[C_6H_3(NR_2)OH]_2 = RCH[C_6H_3(NR_2)]_2O + H_2O$. Diese auch in dem Namen „*Pyronine*“ für die zugehörigen Farbstoffe ihren Ausdruck findende Formel bringt sie zugleich in nahe Beziehung zu den Fluoresceïnen. Die Anhydroverbindungen sind die Leukobasen der eigentlichen Farbstoffe, welche aus ihnen schon durch den Sauerstoff der Luft, rascher mit Hülfe von Oxydationsmitteln (wie Natriumnitrit,

[1]) Ber. 27, 3299—3305. — [2]) D. R.-P. Nr. 58955 u. 59003. — [3]) D. R.-P. Nr. 54190 u. 62574. — [4]) Ber. 21, 3376; 24, 1412; 25, 1385, 2118, 3586; JB. f. 1888, S. 1501; f. 1891, S. 1995 f.; f. 1892, S. 1538 ff.

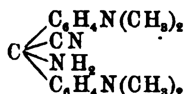
Eisenchlorid, die Superoxyde, Chloranil) gebildet werden. Die Farbstoffe sind die Salze einer Base, welcher wahrscheinlich die Formel eines Carbinols $R.C(OH)[C_6H_3(NR_2)]_2O$ zukommt. Die Pyronine kommen als Chlorzinkdoppelsalze in Form dunkelrother Pulver mit grünlichem Oberflächenschimmer in den Handel und lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe und prächtig gelber Fluorescenz. Das Dimethyl- und Diäthyl-m-amidophenol erhält man entweder aus den m-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins [1]) mit Hülfe der Diazoverbindungen, oder durch directe Behandlung des m-Amidophenols mit Alkylhalüren, sowie einfacher noch durch Erhitzen des m-Amidophenolchlorhydrats mit dem entsprechenden Alkohol unter Druck [2]). Das *Dimethyl-m-amidophenol*, $C_8H_{11}NO$, schmilzt bei 85°, ist in Weingeist, Aether, Benzol und Aceton leicht, in heifsem Wasser und heifsem Ligroin weniger leicht löslich, löst sich ferner leicht in Säuren und Alkalien und wird durch essigsaures Natrium aus der sauren Lösung wieder ausgefällt. In alkalischer Lösung giebt es mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme und Goldchlorid in salzsaurer Lösung unter Abscheidung eines Silber- resp. Goldspiegels. Das *Diäthyl-m-amidophenol*, $C_{10}H_{15}NO$, schmilzt bei 74° und verhält sich der Dimethylverbindung ganz analog. Das nach der Vorschrift von Leonhardt u. Co. [3]) durch Versetzen einer Lösung von 2 Mol. Dimethyl-m-amidophenol (56 g) in Weingeist (120 ccm) mit einer 40 proc. Formaldehydlösung (16 ccm) dargestellte, auch von R. Moehlau und P. Koch [4]) beschriebene *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_3N(CH_3)_2.OH]_2$, krystallisirt aus Benzol in rosenrothen, glänzenden, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser sehr schwer, ebenso in heifsem Petroleumbenzin und Ligroin sehr schwer, dagegen in Aceton, heifsem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen, bei 178° schmelzenden Blättchen. Es löst sich ferner in Säuren und Alkalien und wird aus der sauren Lösung durch Natriumacetat wieder ausgeschieden. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft blau. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{24}N_2O_2Cl_2.H_2O$, krystallisirt in schwach rosa gefärbten, bei 110° schmelzenden Tafeln. Das beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Chlorzink und Kochsalzlösung sich abscheidende *Chlorzinkdoppelsalz* bildet Nadeln. Ammoniakalische Silberlösung reducirt das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan in der Wärme,

[1]) Groll, Ber. 19, 300; JB. f. 1886, S. 827 ff. — [2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 44002. — [3]) D. R.-P. Nr. 58955. — [4]) Ber. 27, 2887.

in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid im Ueberschuſs geschüttelt, giebt es ein weiſse, sich verfilzende, bei 141° schmelzende Nadeln darstellendes Benzoylderivat, das, in essigsaurer Lösung mit aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt, eine schöne blaue Färbung giebt, und wird nach dem Verfahren von Leonhardt u. Co. (l. c.) durch Erhitzen mit der fünffachen Menge englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade in *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd*, $CH_2[C_6H_3N(CH_3)_2]_2O$, übergeführt. Dasselbe fällt beim Eingieſsen des Reactionsproductes in Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge unter Zusatz von Eisstücken in rothen Flocken aus, welche bei Gaslicht abfiltrirt und in einer Kohlensäureatmosphäre unter Lichtabschluſs getrocknet werden. Durch Auskochen des so erhaltenen Productes mit Petroleumbenzin erhält man das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd zuerst in weiſsen Warzen und dann in schönen, stark glänzenden Nadeln und Tafeln. Es schmilzt bei 116°, löst sich sehr leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Aceton, leicht in Weingeist, Petroleumbenzin und Ligroin und wird unter dem Einflusse des Lichtes ungemein stark oxydirt. Der beim Auskochen der rohen Anhydrobase mit Petroleumbenzin hinterbleibende rothgefärbte Rückstand giebt an Ligroin oder Aether einen *Körper* ab, welcher durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf die Anhydrobase wahrscheinlich unter Abspaltung der Dimethylamingruppen entstanden ist und auf Zusatz von Weingeist zu seiner ätherischen Lösung eine prachtvolle blaue Fluorescenz zeigt, die auf Zusatz einer Säure in Grün umschlägt. Die Oxydation der Anhydrobase wird am besten in der Weise bewirkt, daſs man dieselbe in Benzol löst und die abgekühlte Lösung mit einer gesättigten Lösung von Chloranil in Benzol, die in 100 ccm 4,174 g Chloranil enthält, versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Durch Auskochen des so erhaltenen Productes mit verdünnter Salzsäure erhält man das *salzsaure Salz der Farbstoffbase* in stahlblau glänzenden Nadeln. Aus dem salzsauren Salz wird die *Farbstoffbase* selbst mit Natronlauge in Form eines röthlich gefärbten, dem Rosanilin gleichenden, flockigen Niederschlages ausgefällt. Sie löst sich in der Wärme leicht in Weingeist, Chloroform, Aceton, Benzol, wenig in Ligroin und Aether. Die Lösungen in Weingeist und Aceton sind roth und zeigen gelbe Fluorescenz, die Lösung in Benzol ist röthlich und fluorescirt nicht, die Lösungen in Ligroin und Aether sind schwach gelblich gefärbt. Auf Zusatz von Essigsäure etc. zeigen die Lösungen sofort die prachtvolle Färbung des Pyronins, ein Merkmal, welches die Pyroninbase mit der Rhodaminbase theilt. Das ebenfalls von

R. Moehlau und P. Koch [1]) schon beschriebene *Aethylidentetramethyldi-m-amidophenol*, $CH_3CH[C_6H_3N(CH_3)_2OH]_2$, wurde durch Versetzen einer Lösung von 28 g Dimethyl-m-amidophenol in 60 ccm Alkohol mit einem Gemisch von 4,6 g Acetaldehyd und 6 ccm rauchender Salzsäure, Eingiefsen des Reactionsproductes nach längerem Stehen in Wasser und Abstumpfen der Salzsäure durch Zusatz von essigsaurem Natrium in Form eines dunkel gefärbten, allmählich krystallinisch werdenden Harzes gewonnen. Durch Lösen in Weingeist und Kochen mit Thierkohle erhält man es in weifsen Krystallen. Es schmilzt bei 167° und ist in der Wärme ziemlich leicht in Weingeist, Benzol und Aceton, schwerer in heifsem Ligroin löslich. Es löst sich ferner in Säuren und Alkalien und giebt beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung ein Benzoylderivat, das, in weingeistiger Lösung mit Essigsäure und aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt, nur schwache Bläuung zeigt. *Wt.*

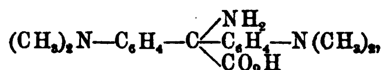
K. Albrecht. Zur Kenntnifs der Diphenylmethanfarbstoffe [2]). — Durch Addition eines Moleküls Blausäure an Auramin wurde das *Hydrocyanauramin* der Formel



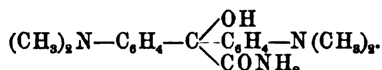

erhalten, welches schon vorher von Weil [3]) durch Einwirkung von Blausäure auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol erhalten war. Wie das Leukauramin tauscht es bei Behandlung mit Salzsäure die Amidogruppe gegen Hydroxyl aus. Der Schmelzpunkt des Hydrocyanauramins liegt bei 130°, in Salzsäure oder Eisessig zersetzt es sich theilweise, glatt unter Hinzufügung von 1 Mol. Nitrit, und liefert unter Austausch der Amidogruppe und Abspaltung von Wasser das bereits von Weil erhaltene chinoide Chlorid, $(CH_3)_2N-C_6H_4-C-(CN)=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$, ein in grün schimmernden Nadeln krystallisirender sehr unbeständiger Farbstoff, welcher tannirte Baumwolle gelbstichig grün färbt. Concentrirte Schwefelsäure verseift das Hydrocyanauramin leicht zu dem bei 170° schmelzenden Amid, $(CH_3)_2N-C_6H_4-C-NH_2-CONH_2-C_6H_4N(CH_3)_2$, welches sich vor ersterem durch Beständigkeit auszeichnet. Salzsäure läfst es unter Salzbildung im Uebrigen unverändert, warmer Eisessig löst zu einer sehr grünstichig blauen Lösung, analog dem Leukauramin, indem hier die $-CONH_2$-Gruppe das Wasserstoff-

[1]) Ber. 27, 2887. — [2]) Daselbst, S. 3294—3298. — [3]) Dieser JB., S. 1405 und 1406.

atom des Hydrols vertritt. Durch alkoholisches Kali entsteht aus dem Amid die bei 171° schmelzende Carbonsäure,

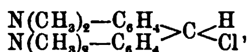


eine Substanz, welche ebenfalls in Eisessig sich tiefblau löst. Dieser Amidosäure entspricht eine Oxysäure, welche aus dem oben beschriebenen Carbonsäureamid durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Chlorzinklauge entsteht; ihr chinoid constituirtes Hydrochlorid von blauer Lösungsfarbe, kupfrig goldglänzender Körperfarbe wird durch Alkalien zersetzt unter Fällung der farblosen flockigen Base vom Schmelzp. 140 bis 142° und der Formel



Ihre Salze fixiren sich auf tannirter Baumwolle mit sehr reiner grünstichig blauer, aber sehr unbeständiger Farbe. Die Oxysäure wurde bisher nur als Kaliumsalz erhalten. Alle diese Verbindungen entsprechen in ihrem chemischen Charakter völlig dem Hydrol. *Mg.*

A. Rosenstiehl. Ueber die blaue Färbung des Leukauramins beim Contact mit Säuren [1]). — Die blaue Farbe, welche das Leukauramin beim Behandeln mit Säuren annimmt, hat, wie ausführlich nachgewiesen wurde, nichts mit der Existenz verschiedener Modificationen des Leukauramins zu thun, wie Graebe [2]) annimmt, sondern beruht auf der Bildung von *Tetramethyldiamidobenzhydrolchlorhydrat*, unter Abspaltung von $NH_3$. Dasselbe besitzt der Rosenstiehl'schen Anschauung gemäfs als Chlorhydrat die Formel



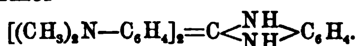
und zeichnet sich durch schön blaue Färbung aus. *Mg.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Auramin. D. R.-P. Nr. 77329 [3]). — Behandelt man das Säurechlorid aus Dimethylanilin und Phosgengas mit Ammoniak, so entsteht das bei 206° schmelzende *Dimethyl-p-amidobenzamid*. Wird dieses mit Dimethylanilin und Chlorzink erhitzt, so entsteht *Auramin*. *Sd.*

S. Finkh und M. Schwimmer. Ueber Abkömmlinge des Auramins [4]). — Verfasser haben sich mit den Einwirkungsproducten

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 304—307; Compt. rend. 118, 741—743. — [2]) Ber. 20, 3265; JB. f. 1887, S. 977 f. — [3]) Patentbl. 15, 872. — [4]) J. pr. Chem. [2] 50, 401—445.

von o- und p-Phenylendiamin auf die Auraminbase beschäftigt und das erhaltene *p-Amidophenylauramin* und *o-Amidophenylauramin* durch Derivate charakterisirt. Bei Anwendung von 2 Mol. Auramin auf 1 Mol. Diamin entstehen Diauramine. Die acetylirten Amidophenylauramine werden, wie zu erwarten, durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in *Tetramethyldiamidothiobenzophenon* und das Senfölderivat des Acetyldiamins gespalten. In gleicher Weise behandelt, liefert ein Diauramin ein doppeltes Senfölderivat, ein Phenylensenföl. Die Amidophenylauramine bilden mit Phenylsenföl Thioharnstoffe, und zwar sowohl das Derivat des o- wie des p-Phenylendiamins mit 1 Mol. Senföl. Es ist daher auch das Derivat des o-Phenylendiamins eine Amidoverbindung und besitzt nicht etwa die Formel



$$[(CH_3)_2N-C_6H_4]_2=C<^{NH}_{NH}>C_6H_4.$$

Die Namen und Schmelzpunkte der in der umfangreichen Arbeit erhaltenen Körper seien in Folgendem zusammengestellt:

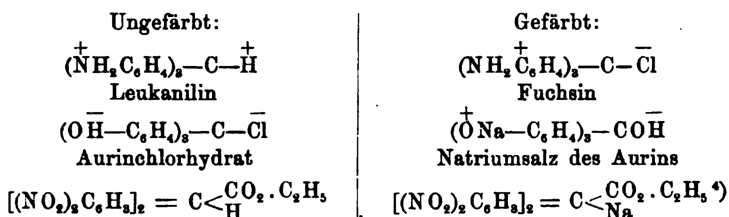
| Name | Aussehen | Schmelzp. Grad |
|---|---|---|
| p-Amidophenylauramin . . . . | goldgelbe Schuppen | 221—222 |
| „ Hydrochlorid . . . . | nicht krystallisirt | 229 |
| „ Pikrat . . . . . . . . | rubinroth, und. krystallinisch | 185—186 |
| „ Diacetylverbindung . . | ockergelbes Pulver | 194—195 |
| „ Platindoppelsalz $[C_{23}H_{26}N_4HCl]_2PtCl_4$ . | dunkel braunrothes Pulver | — |
| „ Triacetylverbindung . | hellgrau gelbe Schüppchen | 257—258 |
| „ Monobenzoylverbind. . | orangerothe Säulen | 117 |
| „ Dibenzoylverbindung . | citronengelbe Nadeln | 180—181 |
| „ Phenylsenfölderivat . . | gelbe Nadeln | 124—125 |
| p-Phenylendiauramin . . . . . | feines braungelbes kryst. Pulver | 311—312 |
| o-Amidophenylauramin . . . . | orangegelbe Kryställchen | 199—200 |
| „ Pikrat . . . . . . . . | dunkelrothe Kryställchen | 220—221 |
| „ Benzoylverbindung . . | schwefelgelbe Nädelchen | 236—237 |
| „ Phenylsenfölderivat . . | kryst. Pulver, gelb | 166—167 |
| o-Phenylendiauramin . . . . . | goldgelbe Nadeln | 305 |
| Benzoylauramin . . . . . . . . | citronengelbe Nadeln | 179 |
| Phenylsenfölauramin . . . . . . | gelbes kryst. Pulver | 194—195 |
| Aethylsenfölauramin . . . . . . | orangegelbes Pulver | 179 |
| Methylsenfölauramin . . . . . | blafsgelbe Nadeln | 203—204 |
| Allylsenfölauramin . . . . . . | haarfeine Nadeln | 160—161 |

Das Phenylsenfölauramin wird durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zersetzt und liefert 25 bis 30 Proc. Auraminrhodanat,

40 bis 45 Proc. Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Sulfocarbanilid, und als Rest Phenylsenföl und Zersetzungsproducte. *Mg.*

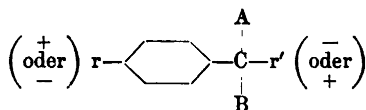
A. Rosenstiehl. Zur Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe. Geschichtliche Berichtigung [1]). — Eine Bemerkung von Stock [2]) wurde dahin berichtigt, dafs die Carbinolformel der Rosanilinfarbstoffe von Rosenstiehl im Jahre 1880 aufgestellt und erst später von Hofmann und von Richter unterstützt sei. *Mg.*

A. Rosenstiehl. Vergleich zwischen den gefärbten und ungefärbten Körpern, welche sich vom zwei- und dreifach phenylirten Methan ableiten [3]). — Ein Vergleich der gefärbten und ungefärbten Di- und Triphenylmethanderivate zeigt, dafs die gefärbten Eigenschaften bedingt sind zunächst durch die gleichzeitige Gegenwart zweier elektrisch entgegengesetzter Gruppen, die sich am centralen Kohlenstoff und in der Parastellung des einen Benzolkernes befinden müssen. Dies ist demonstrirt durch folgende Formeln:



| Ungefärbt: | Gefärbt: |
| --- | --- |
| $(\overset{+}{N}H_2C_6H_4)_3-C-\overset{+}{H}$ | $(NH_2\overset{+}{C}_6H_4)_3-C-\overset{-}{Cl}$ |
| Leukanilin | Fuchsin |
| $(O\overset{-}{H}-C_6H_4)_3-C-\overset{-}{Cl}$ | $(\overset{+}{O}Na-C_6H_4)_3-CO\overset{-}{H}$ |
| Aurinchlorhydrat | Natriumsalz des Aurins |
| $[(NO_2)_2C_6H_3]_2 = C<^{CO_2.C_2H_5}_{H}$ | $[(NO_2)_2C_6H_3]_2 = C<^{CO_2.C_2H_5}_{Na}$ [4]) |

Dafs der Eintritt einer oder mehrerer Sulfogruppen in das Radical des Farbstoffes derartig wirkt, dafs gefärbte Säuren, aber ungefärbte Salze derselben entstehen, mufs so gedeutet werden, dafs die Sulfogruppe der Phenylamidogruppe saure Eigenschaften verleiht, so dafs zwischen dem einer Sulfogruppe benachbarten $NH_2$ und dem mit Natrium gesättigten OH des Methanhydroxyls ein elektrochemischer Gegensatz nicht mehr besteht. Wie das Beispiel des Monoamidotriphenylcarbinols zeigt, welches ein gefärbtes Salz bildet, kann daher eine Bedingung für den gefärbten Zustand der Materie in derartigen Körpern aufgestellt werden, welche, als Formel gefafst, folgendermafsen sich präsentirt:




[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 317; Bull. soc. chim. [3] 11, 212—213. — [2]) J. pr. Chem. [2] 47, 401—413; JB. f. 1893, S. 1163. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 213—216. — [4]) Richter, Ber. 21, 2478; JB. f. 1888, S. 2071.

In Worten: Es mufs in derartigen Farbstoffen mindestens eine der am Methankohlenstoff sitzenden Phenylgruppen in Parastellung zu demselben mit $NO_2$, OH oder $NH_2$, und am Methankohlenstoff mit einer elektrisch entgegengesetzten Gruppe substituirt sein. Der häufigere Fall ist jedoch, dafs auch eine zweite am Methankohlenstoff sitzende Gruppe A oder B diese Bedingung ebenso erfüllt. Alles was dazu neigt, den Gegensatz dieser Gruppen zu vermindern, vermindert auch die Färbung, z. B. Salzbildung der $NH_2$-Gruppen. Die Sulfogruppe ändert hieran nichts, woraus hervorgeht, dafs in saurer Lösung die Sulfogruppe auf die paraständige Amidogruppe ohne Einflufs ist. *Mg.*

Maurice Prud'homme. Ueber die sulfonirten Farbstoffe der Triphenylmethanreihe [1]). — Der Verfasser discutirt auf Grund der Rosenstiehl'schen Carbinolchlorid-Formulirung der Fuchsinfarbstoffe die Constitution der *sulfurirten Fuchsinfarbstoffe:* Nach seinen Darlegungen entspricht das Säurefuchsin im *gefärbten* Zustande der Formel $[(NH_2)(SO_3Na)C_6H_3]_3{\equiv}C{-}(OH)$ und die durch Alkalien sowie durch Ammoniak in der Kälte verursachte Entfärbung der Lösung wird durch die Salzbildung der sauren Gruppe $\equiv C(OH)$ hervorgerufen: $\equiv C(OH) \longrightarrow \equiv C{-}(ONa)$. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich diese Salzbildung vollzieht, ist abhängig von der Natur der mit dem Methankohlenstoffatom verbundenen aromatischen Gruppen. Dagegen scheint die Esterificirung sowie die Verseifung der sauren Rosanilinfarbstoffe unabhängig von der Natur der sauren Gruppen und fast momentan stattzufinden. *Dd.*

A. Rosenstiehl. Ueber die chemische Formel der Säurefuchsine [2]). — Der Verfasser erwidert auf die Entwickelungen M. Prud'homme's [3]) über die *Säurefuchsine*, dafs seines Erachtens die Constitutionsfrage dieser Farbstoffe noch als offen zu betrachten ist. Nach dem vorliegenden lückenhaften analytischen Material sei ein Entscheid zwischen Formeln wie $[(NH_2)(SO_3Na)C_6H_3]_3 {\equiv} C{-}(OH)$ (Prud'homme) und $[(NH_2)(SO_3Na)C_6H_3]_3{\equiv}C{-}Cl$ nicht zu treffen. *Dd.*

W. Vaubel. Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom [4]). — Die Aufnahmefähigkeit von Triphenylmethanfarbstoffen für Brom in wässeriger oder Eisessiglösung wird zur Gehaltsbestimmung vorgeschlagen. Die Endreaction ist bei folgenden Farbstoffen gut erkennbar:

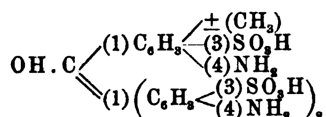
---

[1]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1894, S. 400—407. — [2]) Daselbst, S. 408—413. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1093.

| | |
|---|---|
| Malachitgrün G (Sulfat) . . . . . . . . | 2 Atome |
| p-Leukanilin . . . . . . . . . . . . . . | 6 „ |
| Leukanilin . . . . . . . . . . . . . . . | 5 „ |
| p-Rosanilin . . . . . . . . . . . . . . | 5 „ |
| Rosanilin . . . . . . . . . . . . . . . | 4 „ |
| Hexamethyl-p-leukanilin . . . . . . . . | 3 „ |
| Methylgrün . . . . . . . . . . . . . . | 2 „ |

*Mg.*

W. Vaubel. Zur Kenntnifs des Säurefuchsins [1]). — Aus der Bromaufnahme eines untersuchten Säurefuchsins ($4^1/_2$ Atome), sowie aus der Thatsache, dafs bei der Bromirung die Sulfogruppen glatt abgespalten wurden, leitet Verfasser für dasselbe folgende Formel ab:



Nur o- und p-ständige Sulfogruppen werden durch Brom ersetzt. *Mg.*

W. Vaubel. Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom [2]). — Verfasser hat in seinen Untersuchungen über die Einwirkung von nascirendem Brom auf Benzolderivate festgestellt, dafs die primäre Amidogruppe, sowie die monoalkylirte Amidogruppe die Aufnahme von Brom in die p-Stellung und beide o-Stellungen veranlafst, während die dialkylirte Amidogruppe die Bromirung nur auf die p-Stellung und eine o-Stellung dirigirt. So nimmt Leukomalachitgrün und Brillantgrün 2 Atome Brom auf, Leukanilin,



5 Atome; p-Fuchsin statt der zu erwartenden 6 Atome nur 5, und ebenso Fuchsin nur 4 Atome. Es läfst sich so die Menge von p-Fuchsin in Fuchsin bestimmen. Hexamethyl-p-leukanilin nimmt 3 Atome auf, sein Krystallviolettchlorhydrat 1 Atom schnell und 2 langsam. Im Falle des Methylgrüns (2 Atome) scheint durch die Bildung der Ammoniumgruppe die Bromirung beeinflufst zu sein. Auch das Jodgrün verhält sich ähnlich, und nimmt statt 1 Atom Brom gar keins in glatter Weise auf. Von den hydroxylirten Farbstoffen der Triphenylmethanreihe gilt die Regel, dafs p- und o-Stellungen substituirt werden, so dafs Aurin und Phenolphtaleïn je 4 Atome aufnehmen. Verfasser schlägt vor, die Bromzahl zur Gehaltsbestimmung zu verwenden. *Mg.*

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1568. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 347—351.

Wilhelm Vaubel. Zur Kenntnifs der Triphenylmethanfarbstoffe [1]). — Die unerwartete Thatsache, dafs das p-Rosanilin nur 5 Atome Brom aufzunehmen vermag, während die Aufnahme von 6 Atomen Verfassers Theorie entsprochen hatte, veranlafst Vaubel zu einer vergleichenden Betrachtung der verschiedenen discutirten Formeln. Er findet, dafs nur die Fischer'sche Formel mit Kohlenstoff-Stickstoff-Brücke im Stande ist, das Ausbleiben der Substitution gerade nur eines Wasserstoffatoms zu erklären, dafs dagegen von der Nietzki'schen Chinonformel entweder gar kein oder ein absolutes Hindernifs der Substitution zu erwarten gewesen wäre. Nach der Benzolconfiguration des Verfassers würde dieses fünfte Bromatom genöthigt sein, in m-Stellung einzutreten, jedoch gelang es bisher nicht, hierfür einen Beweis zu führen. Es wird dann auf die innigen Beziehungen aufmerksam gemacht, welche zwischen Basicität und Farbstoffcharakter bei Triphenylmethanfarbstoffen bestehen. Mindestens zwei Amidogruppen sind nöthig, um Farbstoffcharakter hervorzurufen, und zwar in p-Stellung, da sie in o-Stellung nur auf die Intensität nicht, aber auf das Wesen des Farbstoffcharakters Einflufs haben. Sobald der basische Charakter durch Acetyliren der Amidogruppe oder Verwandlung derselben in die Ammoniumgruppe zerstört ist, hört auch ihre Wirkung auf. Die Stärke der Amidogruppen schätzt Verfasser nach der Anzahl o- oder p-Stellungen, welcher die Amidogruppe Aufnahmefähigkeit für Brom verleihen kann. Ordnet man nun die Triphenylmethanstoffe ihrer Nüance nach an, von orangeroth zu violett, so bemerkt man, dafs die Anzahl der p- und o-Stellungen, die durch die Amidogruppe nach der Regel des Verfassers gegen nascirendes Brom empfindlich gemacht werden könnten, mit der Tiefe der Nüance ziemlich regelmäfsig wächst, so dafs der Ausdruck $xp + yo$ ein Mafsstab ist sowohl für die Basicität, wie die Substituirbarkeit wie auch in gewissem Umfange für die Tiefe der Nüance. Dieser Ausdruck beträgt für orangerothe Glieder der Triphenylmethanreihe weniger als $2p + 2o$, für Grün von $2p + 2o$ u. s. w., oder wenn $p$ und $o$ zusammengezählt werden 3 für Orange und Roth, 4 für Grün, 6 für Blau bis Blauviolett, 8 für Rothviolett. *Mg.*

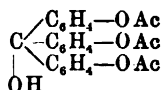
A. Dathe. Zur Theorie des Färbeprocesses [2]). — Verfasser betrachtet den Färbeprocefs als einen sich zwischen Faser und Farbstoff vollziehenden chemischen Vorgang, wesentlich sich auf

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 351—361. — [2]) Zeitschr. Naturw. 1894, S. 81—83; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 789.

die Versuche von Knecht stützend, welcher zeigte, dafs der farblose Ring, welcher sich beim Betropfen von Filtrirpapier mit Fuchsinlösung um den Farbfleck bildet, Salzsäure enthält, was auf eine Zersetzung des Fuchsins durch Cellulose schliefsen läfst. Nach Verfassers Versuchen findet in Capillarröhrchen nur dann eine Trennung des Farbstoffes vom Lösungsmittel statt, wenn neutrale Lösungen basischer Farbstoffe (Fuchsin, Methylviolett) verwendet werden. Der Vorgang beruht auf einem chemischen Procefs; das Alkali des Glases wird aufgelöst und fällt die in Wasser unlösliche Farbbase aus. Die grün gefärbte Lösung von Methylviolett in Salzsäure ändert ihre Farbe beim Aufsteigen in Capillarröhrchen nicht. Cellulose dagegen färbt sich in dieser grünen Lösung violett, was sich nur so erklären läfst, dafs Cellulose mit Methylviolett eine violett gefärbte Verbindung bildet, welche durch Salzsäure nicht verändert wird. *Kp.*

S. Herzig und Th. v. Smoluchowsky. Zur Kenntnifs des Aurins [1]. — Aus Analysen von sorgfältig gereinigtem *Acetylaurin* ergiebt sich die Formel $C_{25}H_{22}O_7$, welche sich aus dem Körper $C_{19}H_{16}O_4$ durch Austausch dreier Wasserstoffatome gegen Acetylgruppen ableitet. Die Verseifungszahl des Acetylaurins bestätigt das Vorhandensein dreier Acetylgruppen. Acetylaurin ist daher das Triacetylproduct eines Körpers $C_{19}H_{16}O_4$, welcher sich vom Aurin durch den Mehrgehalt von $H_2O$ unterscheidet. Das beschriebene Monoacetylaurin konnte nicht erhalten werden. Durch Reduction (mit Zinkstaub und Essigsäure) wird das Acetylaurin in das bei 136 bis 137° schmelzende *Triacetylleukaurin* übergeführt, und es scheint daher für das Acetylaurin die analoge Formel



am wahrscheinlichsten, da als nachgewiesen gelten kann, dafs die Acetylgruppen dieselben Plätze einnehmen, wie im Triacetylleukaurin. Eine freie Hydroxylgruppe, wie sie in obiger Formel vorkommt, ist jedoch mit den üblichen Mitteln nicht nachzuweisen. Die Angabe von Caro und Graebe, dafs das Acetylaurin bei 159 bis 160° schmilzt (später berichtigt zu 168 bis 169°), beruhte nicht auf Unreinheit, sondern wahrscheinlich darauf, dafs dieselben in dem betr. Falle ein Methylaurin in der Hand hatten. Die Autoren konnten die Einheitlichkeit des bei 159° schmelzenden

[1]) Monatsh. Chem. 15, 73—85.

Präparates durch eine Untersuchung der Originalpräparate bestätigen. *Mg.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe. D. R.-P. Nr. 74014 [1]). — Echte *Säurefarbstoffe* entstehen, wenn man benzylirte Basen an Stelle der alkylirten Basen dem Verfahren des Patentes Nr. 46384 [2]) unterwirft. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung einer Trisulfosäure des Triphenylpararosanilins. D. R.-P. Nr. 73092 [3]). — Die Diphenylaminsulfosäure von Merz und Weith [4]) wird in schwach saurer, stark verdünnter Lösung durch Formaldehyd in eine *Diphenyldiamidodiphenylmethandisulfosäure* übergeführt, welche bei Gegenwart eines weiteren Moleküls der Diphenylaminsulfosäure sich zur *Trisulfosäure des Triphenylpararosanilins* oxydiren läfst. — Derselbe Farbstoff wird auch erhalten [5]), wenn man Diphenylaminmonosulfosäure (2 Mol.) mit Methyldiphenylaminsulfosäure (1 Mol.) bei Abwesenheit von Formaldehyd der gemeinsamen Oxydation unterwirft. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen. D. R.-P. Nr. 76931 [6]). — Man erhält blaugrüne, beizenfärbende *Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe*, wenn man Tetraalkyldiamidobenzhydrole mit $\alpha_1$-Amido-$\beta_1$-naphtol-$\beta_3$-sulfosäure condensirt, die Leukoverbindung vorsichtig zu dem zugehörigen Farbstoff oxydirt, und diesen durch weitere Oxydation und darauf folgende Behandlung mit schwachen Reagentien, oder durch Kochen mit verdünnter Sodalösung (oder Alkalien) in den Beizenfarbstoff überführt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diphenylnaphtylmethanfarbstoffsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 76073 [7]). — Molekulare Mengen von Tetraalkyldiamidobenzhydrol und $\alpha_1$-Naphtylamin-$\beta_1$-sulfosäure oder deren Sulfoderivate werden in verdünnter schwefelsaurer Lösung condensirt und die Natriumsalze der entstehenden Leukosulfosäuren in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydirt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. D. R.-P.

[1]) Patentbl. 15, 302. — [2]) JB. f. 1889, S. 2852. — [3]) Patentbl. 15, 158. — [4]) Ber. 6, 1512. — [5]) Patentbl. 15, 158; D. R.-P. Nr. 73178; siehe auch S. 659, D. R.-P. Nr. 76072 u. S. 888, D. R.-P. Nr. 77328. — [6]) Patentbl. 15, 787. — [7]) Daselbst, S. 659.

Nr. 72898[1]). — In dem Verfahren der Darstellung von *Triphenylmethanfarbstoffen* aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen und Carbonsäuren oder Oxycarbonsäuren[2]) lassen sich die letzteren mit Vortheil auch durch in der Hydroxylgruppe alkylirte Oxycarbonsäuren ersetzen, wodurch farbkräftigere und lichtechtere Farbstoffe erhalten werden. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus Dichlorbenzaldehyd. D. R.-P. Nr. 72990[3]). — Die in dem Verfahren des Patentes Nr. 71370[4]) angeführten Monoalkyl-o-toluidine werden zur Hälfte durch Dialkylaniline ersetzt. Es entstehen unsymmetrische Leukoverbindungen, welche bei der Oxydation blaue *Triphenylmethanfarbstoffe* liefern. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung violetter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe. D. R.-P. Nr. 73126[5]). — Diphenylaminsulfosäure oder Methyldiphenylaminsulfosäure werden mit p-Dimethylamidobenzaldehyd condensirt. Die durch Oxydation der entstandenen Leukoverbindungen erhältlichen *Triphenylmethanfarbstoffe* färben blaustichig violett. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, den Sulfosäuren der secundären Diamidoditolyloxyphenylcarbinole. D. R.-P. Nr. 73717[6]). — Man condensirt m-Oxybenzaldehyd mit Monomethyl- oder -äthyl-o-toluidin, sulfurirt die Leukobase mit Schwefelsäuremonohydrat und oxydirt mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung eines grünblauen Säurefarbstoffes der Triphenylmethanreihe. D. R.-P. Nr. 77135[7]). — Ein neuer Säurefarbstoff der Triphenylmethanreihe wird erhalten, wenn das bei der Condensation gleicher Moleküle Dimethylanilin, Monomethyl-o-toluidin und m-Oxybenzaldehyd entstehende unsymmetrische *Trimethyldiamidophenyltolyl-m-oxyphenylmethan* durch nach einander folgende Sulfuration und Oxydation[8]) (oder umgekehrt) in Farbstoff übergeführt wird. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der

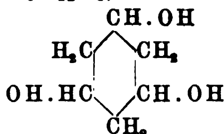
---

[1]) Patentbl. 15, 107. — [2]) Daselbst 13, 120; D. R.-P. Nr. 60606. — [3]) Patentbl. 15, 137. — [4]) Daselbst 14, 1115. — [5]) Daselbst 15, 201. — [6]) Daselbst, S. 288. — [7]) Daselbst, S. 833. — [8]) Vgl. daselbst, S. 283, D. R.-P. Nr. 73717.

Malachitgrünreihe, den Sulfosäuren der Alkylderivate des Diamidodiphenyl-m-tolylcarbinols. D. R.-P. Nr. 73303 [1]). — m-Tolylaldehyd (Siedep. 199 bis 200°) condensirt sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit secundären und tertiären aromatischen Basen zu Leukokörpern, welche, sulfurirt und oxydirt, oder erst oxydirt und dann sulfurirt, blaugrüne Säurefarbstoffe liefern. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines rothen, beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffes aus p-Nitrobenzaldehyd und Salicylsäure. D. R.-P. Nr. 75803 [2]). — Condensirt man Salicylsäure (2 Mol.) mit p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) in Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure bei 80 bis 100°, so entsteht das *Carbinol der p-Nitrodioxytriphenylmethandicarbonsäure*, welches in Wasser kaum löslich ist. *Sd.*

Wilhelm Wislicenus. Ueber den Phloroglucit [3]). — Zur Darstellung des *Phloroglucits (symmetrisches Trioxyhexamethylen, Cyklohexan-1-3-5-triol)*, $C_6H_{12}O_3$, dem die Constitutionsformel




zukommt, wird eine Lösung von Phloroglucin (10 g) in Wasser (150 g) mit $2^1/_2$ proc. Natriumamalgam (400 g) reducirt [4]). Während der Reduction wird die Flüssigkeit durch Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure immer fast neutral gehalten. Die mit Aether ausgeschüttelte neutralisirte Flüssigkeit wird im Vacuum eingedampft, das Natriumsulfat durch Alkohol ausgefällt und das Filtrat im Vacuum destillirt. Aus dem schliefslich erhaltenen gelblich gefärbten Syrup krystallisiren 1 bis 2 g Phloroglucit aus. Derselbe krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen, würfelähnlichen Rhomboëdern von der Formel $C_6H_{12}O_3 + 2H_2O$. Der durch Erwärmen bei 85° von seinem Krystallwassergehalte befreite Phloroglucit schmilzt bei 184 bis 185°. Bei höherem Erhitzen sublimirt er theilweise in Nadeln, bei etwa 300° destillirt er ohne starke Zersetzung. Phloroglucit löst sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Essigester, gar nicht in Aether und Benzol; sein Geschmack ist schwach, aber rein süfs. Die Farbenreactionen des Phloroglucins lassen sich mit dem Phloroglucit nicht mehr erhalten. *Se.*

---

[1]) Patentbl. 15, 218. — [2]) Daselbst, S. 632. — [3]) Ber. 27, 357—359. — [4]) Vgl. JB. f. 1891, S. 1682; f. 1892, S. 1779 (W. Wislicenus).

## Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

V. Meyer. Ueber ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren [1]. — Verfasser stellte fest, dafs die Benzoësäure und ihre methylirten Substitutionsproducte bis zum Tetraproduct hinauf beim Behandeln mit Methylalkohol und trockenem Salzsäuregas im Durchschnitt ca. 90 Proc. Ester liefern, dafs dagegen diejenigen trisubstituirten Benzoësäuren, welche die Substituenten in der Mesitylenstellung (1, 3, 5) enthalten, durch Methylalkohol und Salzsäuregas nur in ganz beschränktem Mafse esterificirt werden können, während ihre Isomeren und alle ihre Analogen der Esterificirung keinerlei Schwierigkeiten entgegensetzen. *Wt.*

B. Lepsius. Zur Esterbildung aromatischer Säuren [2]. — In Rücksicht auf das von V. Meyer [3] aufgestellte Gesetz über die Esterbildung aromatischer Säuren wies Verfasser darauf hin, dafs auch die s-*Trinitrobenzoësäure* sich diesem Gesetze unterordnet, indem sie sich mit Methylalkohol und Salzsäuregas nur in ganz beschränktem Mafse esterificiren läfst. *Wt.*

Victor Meyer und J. J. Sudborough. Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren [4]. — Die Verfasser wiesen nach, dafs, sobald in einer substituirten Benzoësäure die beiden der Carboxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Radicale wie Br, $NO_2$, $CH_3$ etc. ersetzt sind, eine Säure resultirt, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar ist. Es kommt dabei nur auf die beiden den Carboxylen benachbarten Radicale an. Das Vorhandensein des dritten Substituenten, sowie der zwei Wasserstoffatome in den symmetrisch trisubstituirten Säuren ist für die Erscheinung ganz unwesentlich. Diesem Gesetze folgend liefert die *Mesitylencarbonsäure* keinen Ester, ebenso auch die *Trinitrobenzoësäure* keinen Ester. Die *Salicylsäure* liefert in der Kälte nur etwa 50 Proc., in der Hitze aber über 99 Proc. Ester. Die *Thymotinsäure* giebt in der Kälte nur Spuren, in der Hitze nur schwierig und langsam gröfsere Mengen Ester. Die durch Diazotirung von Tribrommetamidobenzoësäure und Ersatz der Diazogruppe durch Brom gewonnene *Tetrabrombenzoësäure*, welche aus Benzol in farblosen, bei 173 bis 174° schmelzenden, in Aether sehr leicht, in heifsem Benzol schwerer, in siedendem Wasser nur

---

[1] Ber. 27, 510—512. — [2] Daselbst, S. 1635. — [3] Daselbst, S. 510; siehe das vorangehende Referat. — [4] Ber. 27, 1580—1592, 3146—3153.

wenig löslichen Nadeln krystallisirt, giebt keinen Ester, ebenso wie auch die *Tribrommetamidobenzoësäure* keinen Ester liefert. Die aus der Tetrabrombenzoësäure durch Eintragen derselben in mäfsig erwärmte rauchende Salpetersäure dargestellte und farblose, bei 235° schmelzende Nadeln darstellende *Nitrotetrabrombenzoësäure* giebt keinen Ester. Während die aus Dibromanilin (4 g) durch Anreiben desselben mit concentrirter Salzsäure (4 g) und Wasser (15 ccm), Diazotiren mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser, Eintragen in eine aus 3,5 g Kupfervitriol, 4 g Cyankalium und 25 ccm Wasser hergestellte, auf 90° erwärmte Kupfercyanürlösung und Verseifen des so gewonnenen Nitrils mit concentrirter Salzsäure bei 200° gewonnene *2-4-Dibrombenzoësäure*, welche bei 163 bis 164° schmelzende, feine Nadeln bildet, 95 Proc. Ester gab, lieferte die in analoger Weise aus dem von Heinichen[1]) beschriebenen 1,2,6-Dibromanilin dargestellte, in kleinen, bei 136 bis 137° schmelzenden Nadeln krystallisirende *2,6-Dibrombenzoësäure* keinen Ester. Im Weiteren wiesen die Verfasser darauf hin, dafs dieses Gesetz der Nichtesterificirung nur für die Methode mit Alkohol und Salzsäure gilt, da die nach dieser Methode nicht esterificirbaren Säuren, wie die Mesitylencarbonsäure und Tetrabrombenzoësäure, beim Behandeln ihrer Silbersalze mit Jodmethyl fast quantitativ in ihre Methylester übergeführt wurden. Hiernach erklären die Verfasser das von ihnen aufgestellte Gesetz durch die Annahme, dafs die Ursache dieser Erscheinung eine stereochemische ist. Dem Anschein nach erschweren die dem Carboxyl benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen in solchem Mafse, dafs die Esterbildung bei einer Reaction, welche, wie diejenige mit Alkohol und Salzsäure, nur langsam vor sich geht, gänzlich ausbleibt. Ebenso ist es völlig verständlich, dafs die Esterbildung aus den Silbersalzen nicht beeinträchtigt wird. Die Richtigkeit dieser Annahme, dafs die Raumerfüllung der Substituenten die Ursache ist, dafs in das Carboxyl der Säuren ein Alkyl nur schwierig eintreten kann, wird durch die Thatsache bestätigt, dafs diese Erscheinung völlig aufgehoben wird, wenn man das Carboxyl durch Einschiebung eines Kohlenstoffatoms aus der Nähe der benachbarten Substituenten entfernt. In der That liefern auch die der Mesitylencarbonsäure (Mesitylenameisensäure) so aufserordentlich nahestehende *Mesitylessigsäure* und die *Mesitylglyoxylsäure*, erstere

---

[1]) Ann. Chem. **253**, 267; JB. f. 1889, S. 1896 ff.

96 Proc. des bei 255 bis 256° (uncorr.) siedenden Esters, letztere über 90° des bei 273 bis 275° (uncorr.) siedenden Esters. Diese hier beobachtete Gesetzmäſsigkeit kann ein ausgezeichnetes Mittel abgeben, um in kürzester Zeit zu entscheiden, ob die Substituenten in einer aromatischen Säure eine gewisse Stellung einnehmen oder nicht. Zu den die Esterificirung verhindernden Gruppen gehört, wie die Verfasser im Weiteren nachwiesen, auch die Carboxylgruppe selbst. Sie fanden, daſs, während die *Mellithsäure* keinen Ester giebt, die *Pyromellithsäure* einen neutralen Tetraester und die isomere *Prehnitsäure* einen zweifach sauren Dimethylester giebt. Das Gesetz gilt aber nur bei den Benzolderivaten, nicht aber bei den Abkömmlingen des Hydrobenzols oder den Fettkörpern. Denn während die Mellithsäure keinen Ester liefert, giebt die *Hydromellithsäure* mit Alkohol und Salzsäure einen Ester und auch *Tricarballylsäure*, *Citronensäure* und *Aconitsäure* werden durch Alkohol und Salzsäure bei 0° glatt in die Trialkylester übergeführt. Die ferner von den Verfassern untersuchten *nitrirten Phtalsäuren*, die Trimesinsäure und die *o-o-Dinitrobenzoësäure*, folgten ebenfalls der von ihnen entdeckten Gesetzmäſsigkeit. Dagegen macht die schon von Graebe[1]) beschriebene *Tetrachlorphtalsäure* eine Ausnahme, indem sie mit Methylalkohol und Salzsäure einen in farblosen Nadeln krystallisirenden sauren Ester giebt, welcher bei 142° schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder fest wird und dann bei 250° zum zweiten Male schmilzt. Im Uebrigen wirkt das Chlor aber ebenso verhindernd auf die Esterbildung, wie die übrigen indifferenten Gruppen und das Carboxyl. Denn die von den Verfassern dargestellte *symmetrische Trichlorbenzoësäure* giebt mit Alkohol und Salzsäure der Regel folgend keinen Ester. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Säure diente das *Trichloranilin*, welches durch Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Lösung von Anilin (50 g) in Schwefelkohlenstoff (500 g) oder Chloroform bis zur Sättigung erhalten wurde und nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt 77° zeigte. Dieses Trichloranilin (12 g) wurde mit concentrirter Salzsäure (20 g) zerrieben, mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser (100 g) diazotirt, die Diazolösung allmählich zu einer auf 90° erwärmten Lösung von Cyankalium (20 g) und Kupfervitriol (18,6 g) in Wasser (120 g) hinzugegeben, die Lösung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, die Lösung darauf mit Aether extrahirt

[1]) Ann. Chem. 238, 327; JB. f. 1887, S. 2025 ff.

und das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Nitril mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 200° verseift. Die so gewonnene *symmetrische Trichlorbenzoësäure*, $C_6H_2Cl_3COOH$, krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, glänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln. Sie erwies sich, wie schon erwähnt, als nicht esterificirbar, während die beiden isomeren Trichlorbenzoësäuren mit Alkohol und Salzsäure die entsprechenden Ester geben, welche bei 65° bezw. 86° schmelzen. *Wt.*

H. von Pechmann und L. Vanino. Darstellung von Acylsuperoxyden [1]). — Nach den Untersuchungen von H. von Pechmann und L. Vanino läfst sich Wasserstoffsuperoxyd mit gröfster Leichtigkeit nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren benzoyliren. Das von Sonnenschein [2]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von viel Wasser auf Baryumsuperoxydhydrat gewonnene *Benzoylsuperoxyd* wurde in der Weise dargestellt, dafs 100 ccm käuflicher, ca. 10 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung unter Kühlung so lange mit der nöthigen Menge Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wurden, bis sich der entstandene, farblose, krystallinische Niederschlag nicht mehr vermehrte, und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das so gewonnene *Benzoylsuperoxyd* wurde aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt und auf diese Weise in farblosen, bei 103,5° schmelzenden Prismen erhalten. Auf gleiche Weise wurden aus Phtalyl-, Succinyl-, Fumarylchlorid die entsprechenden Superoxyde als weifse, pulverige Niederschläge gewonnen. Zur Darstellung des *Phtalylsuperoxyds*, $C_8H_4O_4$, erwies es sich als zweckmäfsig, nicht von dem Wasserstoffsuperoxyd, sondern von dem *Natriumsuperoxyd*, $Na_2O_2 . 8H_2O$, auszugehen. Dasselbe wurde durch Eingiefsen einer möglichst säurefreien, ca. 10 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung in die berechnete Menge einer Auflösung von Natrium in 40 Thln. Alkohol gewonnen und bildet weifse, hexagonale Täfelchen, welche leicht verwittern, Kohlensäure aus der Luft absorbiren und sich ohne Erwärmung oder Gasentwickelung in Wasser lösen. Zur Darstellung des Phtalylsuperoxyds wird dieses Natriumsuperoxydhydrat in der sechs- bis zehnfachen Menge Wasser oder besser 10 proc. Natriumacetatlösung aufgenommen, mit der äquimolecularen Menge Phtalylchlorid unter Wasserkühlung geschüttelt, und das sich als weifser, pulveriger Niederschlag abscheidende *Phtalylsuperoxyd* zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliefslich mit Aether gewaschen.

---

1) Ber. 27, 1510—1512. — 2) Monatsh. Chem. 7, 522; JB. f. 1886, S. 510 f.

Das auf solche Weise gewonnene *Phtalylsuperoxyd* ist unlöslich in Solventien, bildet ein farbloses, bei starker Vergröfserung krystallinisch erscheinendes Pulver, schmilzt im Capillarrohr unter Gasentwickelung bei 133,5° und explodirt beim rascheren Erhitzen bei 136°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech und durch Stofs explodirt es mit scharfem Knall, ebenso auch beim Benetzen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Es macht Jod aus Jodkaliumlösung frei, entfärbt Indigo und Kaliumpermanganatlösung, oxydirt Manganosalz und wird durch Alkalien und deren Carbonate relativ rasch zu Phtalsäure und Wasserstoffsuperoxyd verseift. Schliefslich wiesen die Verfasser noch darauf hin, dafs der Superoxydsauerstoff des Phtalylsuperoxyds glatt durch saure Stannochloridlösung abgespalten wird, und dafs sich diese Reaction zu einer quantitativen Bestimmung desselben benutzen läfst. Zu dem Ende erwärmt man eine bekannte Menge Phtalylsuperoxyd mit einem bekannten Volum titrirter saurer Stannochloridlösung in einer Kohlendioxydatmosphäre, bis nach ca. fünf Minuten alles in Lösung gegangen ist und titrirt nach dem Abkühlen mit $^1/_{10}$ Jodlösung zurück. *Wt.*

A. Einhorn u. R. Willstätter. Ueber die Dehydrogenisation hydrirter Benzolcarbonsäuren [1]. — Die Verfasser beschrieben eine neue und bequeme *Methode für die Dehydrogenisation einiger hydroaromatischer Carbonsäuren*, welche bei der Ueberführung von Hexa- und Tetrahydroterephtalsäure in Terephtalsäure, sowie von Hexa- und Tetrahydro-p-toluylsäure in p-Toluylsäure sehr befriedigende, jedoch bei der o- und m-Hexahydrotoluylsäure weniger zufriedenstellende Resultate lieferte. Dieselbe beruht auf dem Erhitzen der hydroaromatischen Carbonsäuren mit der theoretischen Menge Brom. Das Brom wird in ein gewogenes Glaskügelchen gebracht, dasselbe nach dem Zuschmelzen wieder gewogen, und die auf die so ermittelte Menge Brom berechnete Menge Säure mit dem Bromkügelchen in ein Einschmelzrohr gebracht, und dieses nach dem Zuschmelzen zwei Stunden auf 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Sodalösung gelöst, zur Entfernung unveränderter Hydrosäure mit Kaliumpermanganat behandelt, die Lösung nach Zusatz von etwas Bisulfit angesäuert und die entstandene Säure aus der Lösung mit Aether extrahirt. Auf diese Weise wurden die *$\Delta'$-Tetrahydro-p-toluylsäure* (1 Mol.) durch zweistündiges Erhitzen mit Brom (4 Atome) und die *Hexahydro-p-toluylsäure* (1 Mol.) ebenfalls durch zweistündiges Erhitzen mit

[1] Ann. Chem. 280, 88—95.

Brom (6 Atome) im geschlossenen Rohre auf 200° in die bei 176 bis 178° schmelzende p-Toluylsäure übergeführt. In gleicher Weise wurden die *Δ'-Tetrahydroterephtalsäure* und die *fumaroïde Hexahydroterephtalsäure* durch zweistündiges Erhitzen mit Brom (4 resp. 6 Atome auf 1 Mol. Säure) im geschlossenen Rohre auf 200° in Terephtalsäure umgewandelt. Die Verfasser hoffen, dafs sich diese neue Methode zur Dehydrogenisation von Hydrobenzolcarbonsäuren zur Erkennung des von sechs Kohlenstoffatomen gebildeten Ringsystems in letzteren auch in anderen Fällen werde verwenden lassen; die Ausdehnung der Methode auch auf Carbonsäuren anderer Polymethylenringe soll versucht werden. Während im letzteren Falle eine andere, dem Ringsystem entsprechende Menge Brom anzuwenden wäre, werden gesättigte Säuren, die z. B. von einem Kohlenstofffünfring abzuleiten sind, beim Erhitzen mit 6 Atomen Brom, oder ungesättigte Säuren solcher Systeme, welche eine Doppelbindung enthalten, bei Anwendung von 4 Atomen Brom kein glattes Reactionsproduct zu liefern vermögen. *Wt.*

Hans Bucherer. Synthese der Hexahydrobenzoësäure [1]. — Verfasser stellte die Hexahydrobenzoësäure aus dem Keton der Pimelinsäure, dem Ketohexamethylen oder Cyklohexanon dar. Das nach dem Verfahren von Mager [2]) dargestellte Pimelinketon (10 g) wurde in Aether (100 g) gelöst, die Lösung auf gepulvertes Cyankalium (etwa 10 g) gegossen und unter Eiskühlung und Durchschütteln allmählich tropfenweise mit einem geringen Ueberschufs rauchender Salzsäure versetzt. Ein schneller Zusatz von einem grofsen Ueberschufs an rauchender Salzsäure zu der mit Cyankalium versetzten ätherischen Lösung des Ketons mufs unter allen Umständen vermieden werden. Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Oel wird in rauchender Salzsäure gelöst, und durch sechsstündiges Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade erhält man die *α-Oxyhexamethencarbonsäure*, $CH_2(-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-)C(-OH, -COOH) = C_7H_{12}O_3$, welche aus Wasser in schönen, glasglänzenden, dicken Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirt, zwischen 106 und 107° schmilzt und in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich ist. Das *Calciumsalz* krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, das *Silbersalz* fällt in Blättchen aus. Durch ca. achtstündiges Erhitzen in Mengen von je 1 g mit 1 g rothem Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 im geschlossenen Rohre auf 190

[1]) Ber. 27, 1230—1232. — [2]) Ann. Chem. 275, 363; JB. f. 1893, S. 831.

bis 200° wurde die α-Oxyhexanmethencarbonsäure in die *Hexahydrobenzoësäure*, $C_7H_{12}O_2$ = $CH_2(-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2)CH-COOH$, übergeführt, deren Schmelzpunkt bei 30,5 bis 31,0 gefunden wurde, also 3° höher, als Aschan[1]) ihn angiebt, und etwa 1,5° höher, als Markownikoff[2]) ihn angiebt. Das *Calciumsalz* enthält 4½ Mol. Krystallwasser. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}AgO_2$, krystallisirt in Schuppen. *Wt.*

A. Einhorn und A. Meyenberg. Ueber die Reduction der p-Dimethylamidobenzoësäure und der p-Amidobenzoësäure[3]). — Bei der Reduction der p-Dimethylamidobenzoësäure (25 g) in einer Lösung von Amylalkohol (1500 bis 1700 ccm) mit Natrium (140 bis 150 g) in der Hitze entsteht neben geringen Mengen von *Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäure* in der Hauptsache *Hexahydrobenzoësäure*. Die so gewonnene *Hexahydrobenzoësäure*, $C_7H_{12}O_2$, bildet grofse, tafelförmige, bei 28° schmelzende Krystalle, ihr *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$, $4\frac{1}{2}H_2O$, lange, seideglänzende, in Wasser und absolutem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Die *Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäure*, $C_9H_{17}NO_2$, wurde in noch nicht völlig reinem Zustande als spröde, schwach gelb gefärbte Masse erhalten. Sie ist in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, dagegen in Aceton, Chloroform, Ligroin und Essigäther so gut wie unlöslich. Auf Zusatz von Chloroform zu ihrer heifsen alkoholischen Lösung erhält man sie in dicken, tafelförmigen Krystallen, giefst man aber die alkoholische Lösung in Chloroform ein, so scheidet sich die Säure in weifsen, seideglänzenden Blättchen ab. Sie schmilzt bei 99 bis 100°, erstarrt beim weiteren Erhitzen bei 130° und schmilzt dann erst wieder bei 218 bis 220°. Sie enthält anscheinend 2½ Mol. Krystallwasser, bildet ein hellblaues, krystallinisches, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwerer lösliches *Kupfersalz*, und beim Versetzen ihrer salzsauren Lösung mit Platinchlorid entsteht ein aus Wasser in dicken, rhombischen, bei 232° schmelzenden Tafeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $C_{18}H_{36}N_2O_4 . PtCl_6$. Ebenso wie die Dimethyl-p-amidobenzoësäure läfst sich auch die p-Amidobenzoësäure reduciren, und entsteht auch hier als Hauptproduct bei 28° schmelzende *Hexahydrobenzoësäure* und daneben in nur sehr geringer Menge *Hexahydro-p-amidobenzoësäure*, $C_7H_{13}O_2N$. Dieselbe bildet kleine weifse, bei 303 bis 304° schmelzende Blättchen, reagirt neutral und ist in Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroin kaum löslich.

---

[1]) Ann. Chem. 271, 262; JB. f. 1892, S. 1948 ff. — [2]) Ber. 25, 3358; JB. f. 1892, S. 1956 ff. — [3]) Ber. 27, 2829—2834.

Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt Kupfervitriol ein blaugrünes *Kupfersalz*, Silbernitrat das *Silbersalz* als körnigen Niederschlag aus. *Wt.*

A. Einhorn und R. Willstätter. Ueber einige Verbindungen der Reihe hydrirter p-Toluylsäuren [1]. — Ausgehend von der Hexahydro-p-toluylsäure stellten die Verfasser eine α-Monobromhexahydro-p-toluylsäure und die $\Delta'$-Tetrahydro-p-toluylsäure dar und stellten ihre Verschiedenheit von den entsprechenden Säuren der durch Hydrirung der p-Methylendihydrobenzoësäure erhaltenen Reihe fest. Für die Darstellung der *Hexahydro-p-toluylsäure* diente den Verfassern das von ihnen für die Gewinnung der isomeren Aethylcyklopentancarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, beschriebene zweite Verfahren [2]. Auf 10 g p-Toluylsäure wurden 50 g Natrium und ca. 500 g Amylalkohol bei der Reduction angewendet; nach dem Auflösen des Natriums wurde der Amylalkohol mit 2 Litern Wasser extrahirt und die Säure dann nach dem früher beschriebenen Verfahren isolirt. Von grofser Wichtigkeit ist die Reinigung des Reactionsproductes mit Kaliumpermanganat. Die so gewonnene *Hexahydro-p-toluylsäure* schmolz bei 110 bis 111°. Aus derselben wurde von den beiden möglichen, geometrisch isomeren α-Monobromhexahydro-p-toluylsäuren nur eine isolirt und nachher untersucht. Zu dem Ende wurden 5 bis 6 g Brom in eine Glaskugel eingeschmolzen, die auf diese Menge Brom genau berechnete molekulare Menge Hexahydro-p-toluylsäure in ein Einschlufsrohr gegeben, mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid unter Kühlung portionsweise vermischt, das Bromkügelchen dann in das Rohr eingeführt und nach dem Zuschmelzen des letzteren durch Schütteln zertrümmert. Der Inhalt des Rohres wurde dann drei Stunden auf 150 oder zehn Stunden auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt danach zehn Minuten lang zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids mit Wasser geschüttelt, die Flüssigkeit ausgeäthert, das nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende bromirte Säurechlorid zur Zersetzung mit dem ca. 15 fachen Volum concentrirter Ameisensäure auf dem Wasserbade erwärmt und die so gewonnene *α-Monobromhexahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{13}O_2Br$, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus concentrirter Ameisensäure gereinigt. Sie schmilzt bei 71 bis 72°, ist in siedendem Wasser wenig, in allen übrigen Lösungsmitteln äufserst leicht löslich und unterscheidet sich von der ihr isomeren α-Monobromäthylcyklopentancarbonsäure aufser durch ihre gröfsere Löslichkeit

[1] Ann. Chem. 280, 159—165. — [2] Daselbst, S. 96.

noch durch ihren um 22 bis 23° niedrigeren Schmelzpunkt. Ihre Lösung in Soda ist in der Kälte gegen Kaliumpermanganat beständig. Bei dem Versuche, ebenso wie 1 Atom so auch 2 Atome Brom in die Hexahydro-p-toluylsäure einzuführen, wurde ein Product erhalten, welches beim Erhitzen mit Chinolin eine bromfreie, ungesättigte Säure lieferte, die aber wider Erwarten keine Dihydrosäure war, sondern sich als identisch mit der *Δ'-Tetrahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{12}O_2$, erwies, welche aus der Monobromhexahydro-p-toluylsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure gewonnen wird, was man durch Erhitzen dieser Säure mit der sechs- bis zehnfachen Menge Chinolin erreicht. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, die ausgeschiedene feste Säure mit Aether aufgenommen und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die so erhaltene *Δ'-Tetrahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{12}O_2$, bildet farb- und geruchlose, prächtige Nadeln und Blätter, schmilzt bei 132° unter vorherigem Erweichen und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich; sie krystallisirt aus diesen beiden Lösungsmitteln in zwei verschiedenen Formen, nämlich in octaëderähnlichen Pyramiden und rhomboëderähnlichen Formen. Aus Wasser krystallisirt sie in flachen Blättchen. Ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort, wobei sie vollständig zerstört wird, ebenso wie auch beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure. Dagegen wird sie beim Kochen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung nicht angegriffen, auch reducirt sie weder ammoniakalische Silberlösung noch Kupferacetatlösung. Das durch Ueberführung der Säure in das Chlorid und Behandeln desselben mit concentrirtem wässerigen Ammoniak dargestellte *Amid der Δ'-Tetrahydro-p-toluylsäure* krystallisirt in flachen, glänzenden Blättchen und Nadeln, und ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148°. *Wt.*

W. Markownikoff. Ueber die isomeren Octonaphtensäuren *(Cyklohexanmethylcarbonsäuren)*[1]. — Die Darstellung aller hier beschriebenen Hydrotoluylsäuren wurde in kochendem Amylalkohol durchgeführt, und der ganze Unterschied in der weiteren Bearbeitung der Reactionsproducte von dem bei der Hydrobenzoësäure früher beschriebenen Verfahren[2] bestand darin, dafs nach jeder

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 64—89. — [2]) Ber. 25, 3357; JB. f. 1892, S. 1955 ff.

Bearbeitung mit Natrium und Ansäuern durch Schwefelsäure die alkoholische Lösung so lange abdestillirt wurde, bis das Thermometer den Siedepunkt des Amylalkohols anzeigte. Auf diese Weise ist es viel leichter, das in der Lösung befindliche Wasser, welches den Siedepunkt ungünstig erniedrigt, zu entfernen, als es beim Trocknen mit wasserfreiem Glaubersalz geschieht. Nach Beendigung der Reaction wurde die alkoholische Lösung so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die letzte wässerige Lösung mit Schwefelsäure keine Trübung gab. Nach dem Entfernen des Amylalkohols durch Kochen der wässerigen Lösungen wurde die gebildete Säure nicht mit Wasserdampf abdestillirt, sondern direct mit Schwefelsäure abgeschieden, mit Petroläther extrahirt und der Petroläther nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz abdestillirt. Die aus einer bei 258,5 bis 259° siedenden und bei 102° schmelzenden Orthotoluylsäure auf solche Weise gewonnene und von Wl. Sernoff näher untersuchte *Orthomethylnaphtensäure (Orthooctonaphtensäure, Hexahydroorthotoluylsäure oder Cyklohexanmethylcarbonsäure-1-2)*, $C_6H_{10}(-CH_{3[1]}, -COOH_{[2]})$, wird aus Benzol krystallisirt, als strahlige Masse, beim Destilliren mit Wasserdampf in lockeren, krystallinischen Flocken erhalten, besitzt nur schwachen Geruch, schmilzt bei 50 bis 52°, siedet bei 241 bis 242°, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser etwas mehr, in Aether, Petroläther, Chloroform, Alkohol und siedendem Benzol leicht löslich und stellt nur eine sehr schwache Säure dar. Das *Natriumsalz* erscheint als krystallinische Masse. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca . 1^1/_2 H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, durchsichtige, undeutlich blättrige Krystalle. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Salzes scheidet beim Erhitzen auf 100° einen beträchtlichen Theil des Salzes in Form eines krystallinischen Rückstandes aus. Das *Baryumsalz*, welches in Wasser noch leichter löslich ist, als das Calciumsalz, bildet eine schleimige, zähe, zu einem weifsen Pulver eintrocknende Masse. Die concentrirte wässerige Lösung des Salzes verwandelt sich beim Erwärmen in einen dicken Brei mikroskopischer Krystallnadeln. Das *Zinksalz* krystallisirt in kleinen, aus mikroskopischen, durchsichtigen Prismen bestehenden, in Wasser schwer löslichen Warzen. Seine sehr verdünnte Lösung giebt beim Erwärmen einen dicken Brei von Krystallnadeln. Das *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_2Ag$, wird als weifser Niederschlag erhalten, der gegen das Licht ziemlich beständig ist, sich aber beim Erwärmen auf 100° rasch bräunt. Der *Methyläther*, $C_8H_{13}O_2CH_3$, ist eine bei 187 bis 188° siedende, stark riechende, aromatische Flüssigkeit. Das

*Amid*, $C_8H_{13}ONH_2$, aus dem Chlorid dargestellt, bildet flache, glänzende, bei 180 bis 181° schmelzende, in kaltem Wasser wenig, in Aether ziemlich schwer, in Petroläther gar nicht lösliche, beim vorsichtigen Erhitzen sublimirende Nädelchen. Bei der Reduction der Orthomethylnaphtensäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure wurde ein zwischen 95 und 98° destillirendes *Heptanaphten*, $C_6H_{11}CH_3$, erhalten. Die aus der Metatoluylsäure gewonnene, von Hagemann näher untersuchte *Metaoctonaphtensäure (Hexahydrometatoluylsäure oder Cyklohexanmethylcarbonsäure-1-3)*, $C_6H_{10}$ $(-CH_{3[1]}, -COOH_{[3]})$, ist nicht krystallinisch, sondern stellt eine ziemlich dicke, farblose, bei — 15° nicht erstarrende Flüssigkeit dar, welche schwerer ist als Wasser. Ihr spec. Gew. ist $D_{0^0}^{0^0} = 1{,}01822$ und $D_{20^0}^{20^0} = 1{,}00719$. Die Säure siedet bei 245°, besitzt einen ziemlich schwachen Geruch, der an den der Heptanaphtensäure erinnert und ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther leicht löslich. Das *Natriumsalz* bildet eine weifse, amorphe Masse. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca.4H_2O$, ist in heifsem Wasser leichter löslich, als in kaltem und krystallisirt in feinen, an der Luft leicht verwitternden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$, welches kein Krystallwasser enthält und in kaltem Wasser leichter löslich ist als in heifsem, bildet aus mikroskopischen Nädelchen bestehende durchsichtige Krusten. Das *Zinksalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Zn.3H_2O$ (?), ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem Wasser weit weniger löslich und erscheint in aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen. Das *Silbersalz* besteht aus mikroskopischen Nädelchen, ist lichtbeständig, zersetzt sich aber beim Erwärmen. Der *Methyläther*, $C_8H_{13}O_2CH_3$, siedet bei 196 bis 197°, hat das spec. Gew. $D_{0^0}^{0^0} = 0{,}97297$ und $D_{20^0}^{20^0} = 0{,}95841$ und wird durch 24stündiges Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° in das *Amid*, $C_8H_{13}ONH_2$, übergeführt, welches in glänzenden, bei 155 bis 156° schmelzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen der Metaoctonaphtensäure mit Jodwasserstoffsäure wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der wahrscheinlich ein Gemisch von Heptanaphten und Metaoctonaphten darstellt. Die aus einer bei 177 bis 179° schmelzenden und bei 273 bis 275° siedenden Paratoluylsäure gewonnene, von Serebrjakoff näher untersuchte *p-Octonaphtensäure (Paramethylnaphtensäure, Hexahydroparatoluylsäure, Cyklohexanmethylcarbonsäure-1-2)*, $C_6H_{10}(-CH_{3[1]}, -COOH_{[4]})$, unterscheidet sich scharf von ihren Isomeren durch ihre Un-

beständigkeit unter verschiedenen Umständen. Sie ist krystallinisch und erstarrt aus geschmolzenem Zustande bei 110° zu einer blättrig krystallinischen Masse, sublimirt schon bei 100° in Blättchen, schmilzt bei 111° und siedet bei 245°. Sie scheidet sich aus heifsem Wasser in Blättchen ab, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther sehr leicht löslich. Das *Natriumsalz* bildet zu Büscheln vereinigte kleine Nadeln. Das *Calciumsalz* krystallisirt in durchsichtigen, feinen, an der Luft nicht verwitternden, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz* bildet ähnliche, nur etwas kleinere Nadeln, wie das Calciumsalz. Das *Zinksalz* ist in heifsem Wasser weniger löslich wie in kaltem Wasser, es erscheint in mikroskopischen Nädelchen. Das *Silbersalz* wird als käsiger, gegen Licht nicht empfindlicher Niederschlag erhalten. Der *Methyläther* siedet unter 748 mm Druck bei 192 bis 194° und hat das spec. Gew. $D_{0^0}^{0^0} = 0{,}9687$ und $D_{20^0}^{20^0} = 0{,}9532$. Das aus demselben dargestellte *Amid* krystallisirt in viereckigen, sehr dünnen, bei 220 bis 221° schmelzenden Platten. Die vierte isomere Toluylsäure, die Phenylessig- oder α-Toluylsäure, lieferte bei der Hydrogenisation negative Resultate. Die von dem Verfasser [1]) schon früher erwähnte, aus Naphta gewonnene *α-Octonaphtensäure*, $C_8H_{14}O_2$, ist eine ölartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist; ihr spec. Gew. ist $D_{0^0}^{0^0} = 1{,}0020$ und $D_{20^0}^{20^0} = 0{,}98805$. Sie erstarrt bei — 20° nicht. Ihr Geruch ist schwach, etwas ranzig. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter löslich und siedet unter 750 mm Druck bei 237 bis 238°. Das *Natriumsalz* stellt ein weifses Pulver dar. Das *Calciumsalz* krystallisirt in Nadeln und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Seine Lösung giebt mit essigsaurem Blei eine weifse Trübung, mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, mit Kupfervitriol einen blaugrünen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid eine schwache Trübung, mit einer concentrirten Chlorzinklösung einen weifsen Niederschlag. Das *Zinksalz* krystallisirt in Form sehr kleiner Warzen. Das Silbersalz krystallisirt ebenfalls in Warzen und ist gegen das Licht beständig. Der Methyläther siedet bei 189 bis 190° (corr.). Das *Amid* bildet glänzende, bei 128 bis 129° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert die α-Octonaphtensäure einen aus einem Gemisch von Heptanaphten und Octonaphten bestehenden Kohlen-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [2] 19, 156.

wasserstoff. — Hieran anschliefsend hat Wl. Markownikoff die zwischen 150 und 180° siedenden *Methyläther natürlicher Naphtensäuren* untersucht, es gelang ihm aber nicht, aus dieser Mischung verschiedener Säuren irgend welche zu isoliren. Der Vergleich der α-Octonaphtensäure mit der m-Octonaphtensäure läfst keinen Zweifel über ihre Isomerie. *Wt.*

B. Rassow. Ueber die stereoisomeren p-Phenylhexahydrobenzoësäuren[1]). — Durch seine Untersuchung der p-Phenylhexahydrobenzoësäuren hat Rassow es wahrscheinlich gemacht, dafs die sechs Valenzen, welche die Wasserstoffatome im Benzol mit dem Kohlenstoffskelett verbinden, symmetrisch angeordnet sind. Es gelang ihm nämlich, die Hexahydro-p-phenylbenzoësäure in zwei isomeren Modificationen zu gewinnen, von denen die eine bei 202°, die andere bei 113° schmilzt. Diese niedriger schmelzende Säure unterscheidet sich von der hoch schmelzenden vor Allem durch ihre gröfsere Löslichkeit. Beide Säuren zeigen die gleiche Zusammensetzung und beide liefern bei energischer Oxydation Benzoësäure. Sie enthalten daher beide die addirten Wasserstoffatome an demselben, dem mit Carboxyl verbundenen Benzolrest gebunden und sind als Stereoisomere anzusprechen, um so mehr, als die niedrig schmelzende Säure sich beim Erhitzen mit Salzsäure in die hochschmelzende zurückverwandelt. Die als Ausgangsmaterial dienende *p-Diphenylcarbonsäure (p-Phenylbenzoësäure)* wurde in der Weise erhalten, dafs Diphenyl (50 g) in reiner concentrirter Schwefelsäure (150 g) in der Wärme gelöst, die mit viel Wasser verdünnte Lösung durch Kochen mit gepulvertem Kupferoxyd in das Kupfersalz der p-Diphenylsulfosäure, dieses durch Behandeln mit Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz und letzteres mit dem doppelten Gewicht an fein gepulvertem und scharf getrocknetem Ferrocyankalium im Kohlensäurestrom destillirt wurde, wobei als Destillat Ammoniumcarbonat, p-Phenylbenzonitril und ein hoch schmelzendes, in Alkohol schwer lösliches, wahrscheinlich polymeres Nitril gewonnen wurde. Das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte *p-Phenylbenzonitril* liefs sich in kleinen Mengen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. $H_2SO_4$ mit 2 Vol. $H_2O$) nach der Angabe von Baeyer und Herb[2]) für p-Tolunitril quantitativ verseifen. In gröfseren Mengen wurde es besser nach dem Vorgang von Bamberger und Philipp[3]) durch 10stündiges Erhitzen mit

---

[1]) Ann. Chem. 282, 139—153. — [2]) Daselbst 258, 9; JB. f. 1890, S. 1836 ff. — [3]) Ber. 20, 242; JB. f. 1887, S. 734 ff.

alkoholischem Kali im Autoclaven auf 150° verseift. Die so dargestellte *p-Phenylbenzoësäure* schmilzt bei 218° und ist gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auch beim Kochen beständig. Die Hydrirung der so gewonnenen p-Phenylbenzoësäure geschah in der Weise, dafs sie in Sodalösung so lange mit reinem $4^1/_2$proc. Natriumamalgam reducirt wurde, bis das Reductionsproduct nach dem Oxydiren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sich leicht in Chloroform löste. Das so erhaltene Gemisch der Tetrahydrosäuren, welches eine halbfeste, in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in siedendem Ligroin ziemlich leicht lösliche Masse darstellte, wurde durch vierstündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (40 g auf 5 g Tetrahydrosäure) auf 130° in das Hydrobromid übergeführt, welches in Soda gelöst, in Eiskälte zur Zerstörung unveränderter Tetrahydrosäure mit Kaliumpermanganat behandelt, nach dem Entfärben der Lösung mit schwefliger Säure mit Schwefelsäure ausgefällt und mit Aether aufgenommen wurde. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Hydrobromid wurde in alkalischer Lösung so lange bei Wasserbadtemperatur mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe der abgeschiedenen Säure keine Bromreaction mehr zeigte. Die Lösung wurde dann mit Kohlensäure gesättigt, zur Zersetzung zurückgebildeter Tetrahydrosäure in der Kälte mit Kaliumpermanganat behandelt, und nach dem Entfärben der Lösung mit schwefliger Säure, mit Schwefelsäure übersättigt. Die hierbei sich abscheidende, rohe, feste Säure schmolz gegen 190° und war in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Eisessig sehr leicht, in Aether schwer, in Wasser und Petroläther fast nicht löslich. Durch Umkrystallisiren der rohen Säure aus Aether, 50proc. Essigsäure oder 40proc. Alkohol gelingt es verhältnifsmäfsig leicht, die bei 202° schmelzende *Hexahydro-p-phenylbenzoësäure*, $C_{13}H_{16}O_2$, rein zu erhalten. Sie krystallisirt in schönen, glänzenden Blättchen. Das *Kaliumsalz* bildet leicht lösliche, das *Natrium-* und *Ammoniumsalz* verhältnifsmäfsig schwer lösliche glänzende Blättchen. Das *Silbersalz*, $S_{13}H_{15}O_2Ag$, stellt einen in Wasser unlöslichen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag dar. Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Zinkvitriol weifse, in siedendem Wasser kaum lösliche Niederschläge, mit Magnesiumsulfat einen in Blättchen krystallisirenden weifsen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, schweren, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Der aus dem Chlorid der Säure mit Methylalkohol dargestellte *Methyläther*

bildet tafelförmige, bei 28 bis 30° schmelzende Krystalle. Die Hexahydro-p-phenylbenzoësäure läſst sich auch durch Behandeln der p-Phenylbenzoësäure mit metallischem Natrium in amylalkoholischer Lösung erhalten und wird durch Behandeln in kalter alkalischer Lösung mit 4proc. Kaliumpermanganatlösung zu einer *Oxysäure*, $C_{13}H_{16}O_3$, oxydirt, die eine hornartige, unscharf bei 145° schmelzende Masse darstellt und sich wenig oberhalb dieser Temperatur zersetzt. Die Lösung ihres Ammoniumsalzes giebt mit Chlorkalium, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat keinen, mit Kupfervitriol einen blauweiſsen, mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich diese Oxysäure in die *Δ-1,2-Tetrahydrophenylbenzoësäure*, $C_{13}H_{14}N_2$, welche bei 158° schmilzt, in kochendem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich ist und sich beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Bei vollständiger Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung liefert die Hexahydro-p-phenylbenzoësäure Benzoësäure, was beweist, daſs bei der Hydrirung der p-Phenylbenzoësäure die Wasserstoffatome an den mit Carboxyl verbundenen Kern treten. Der nicht benzolische Kern ist leicht oxydirbar, während das Phenyl unangegriffen bleibt. Durch sechsstündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure auf 170 bis 180° verwandelt sich die bei 202° schmelzende Hexahydro-p-phenylbenzoësäure in die *Isohexahydro-p-phenylbenzoësäure*, $C_{13}H_{16}O_2$, welche sich auch aus den niedriger schmelzenden Antheilen der rohen Hexahydrosäure gewinnen läſst, scharf bei 113° schmilzt, sich in ungefähr 1000 Thln. siedenden Wassers löst und in kaltem Wasser noch erheblich schwerer löslich ist. In absolutem Alkohol ist sie leicht löslich und aus heiſsem 40proc. Alkohol läſst sie sich leicht umkrystallisiren. Auch in Eisessig und Chloroform ist die Isohexahydro-p-phenylbenzoësäure leicht, in Aether und Petroläther etwas schwerer löslich. Gegen Kaliumpermanganat ist sie in der Kälte längere Zeit beständig. Das Ammonium-, Kalium- und Natriumsalz der Isohexahydro-p-phenylbenzoësäure sind leicht löslich. Eine Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Chlorbaryum einen geringen, weiſsen Niederschlag, mit Chlorcalcium einen weiſsen, in Wasser ziemlich löslichen, mit Magnesiumsulfat einen fein krystallinischen, mit Kupfervitriol einen hellblauen, mit Silbernitrat einen weiſsen, käsigen Niederschlag. Durch achtstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° wird die Isohexahydro-p-phenylbenzoësäure zu 80 Proc. in die bei 202° schmelzende Säure zurückverwandelt, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert

sie ebenso wie die bei 202° schmelzende Säure Benzoësäure. Hierdurch und durch die Umlagerung ist die Structuridentität der beiden Hexahydro-p-phenylbenzoësäuren erwiesen, aber welche der beiden Säuren der Cis- und welche der Transreihe angehört, liefs sich nicht wohl direct nachweisen. *Wt.*

J. Passy. Ueber den Geruch der Benzoësäure [Bemerkungen über geruchlose Körper[1])]. — Nachdem Verfasser schon früher (1893) darauf hingewiesen hatte, dafs bei der normalen Reihe der Fettsäuren der Geruch derselben, nachdem er gewisse periodische Veränderungen erlitten, bei dem 14. Gliede vollständig verschwindet, und dafs man bei der Untersuchung eines dieser geruchlosen Glieder findet, dafs, wenn die Säure selbst geruchlos ist, auch der Aldehyd, der Alkohol und ihre Verbindungen, wie z. B. die Ester, geruchlos sind, machte er darauf aufmerksam, dafs während die *Benzoësäure* geruchlos ist, der Aldehyd, der Alkohol und die Benzoësäureverbindungen, wie z. B. die Ester, Geruch besitzen. Es zeigte sich aber, dafs die Benzoësäure nur im krystallisirten Zustande geruchlos ist, dagegen in Lösung einen den anderen Benzoëverbindungen analogen Geruch besitzt. Hiernach theilt Verfasser die geruchlosen Körper in zwei Kategorien ein, nämlich in solche, welche aufser den Grenzen unserer Wahrnehmungsfähigkeit liegen, wozu z. B. die Fettsäuren vom 14. Gliede gehören, und in solche, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht im Stande sind, den riechenden Zustand anzunehmen, wozu unter Anderen die Benzoësäure und die Zimmtsäure gehören. *Wt.*

A. Deninger. Ueber Darstellung von Benzoësäureanhydrid[2]). — Verfasser wies darauf hin, dafs, während trockene Soda und Benzoylchlorid nicht auf einander einwirken, die Einwirkung sofort erfolgt, wenn das Gemisch mit etwas Pyridin, Picolin oder Chinolin versetzt wird. Dimethylanilin bleibt ohne Einwirkung. Nach der Gleichung: $2\,C_6H_5COCl + Na_2CO_3 = CO_2 + 2\,NaCCl + (C_6H_5CO)_2O$ wird das Benzoylchlorid dabei in *Benzoësäureanhydrid* übergeführt. Zu dem Ende übergiefst man am besten 8 g calcinirte Soda und 25 g Benzoylchlorid in einem 250 ccm fassenden Kölbchen mit 10 ccm Pyridin, wobei sofort heftige Reaction eintritt. Nach Beendigung derselben wird die erkaltete Masse mit Wasser versetzt, das sich als weiche Masse ausscheidende Anhydrid durch Waschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure vom Chlornatrium und Pyridin befreit und aus Petroläther umkrystallisirt. Es schmilzt bei 42°, siedet aber viel höher, als früher angegeben (360°),

---

[1]) Compt. rend. **118**, 481—482. — [2]) J. pr. Chem. [2] **50**, 479—480.

nämlich über 400°. Das Anhydrid ist gegen Wasser sehr beständig, beim zweistündigen Erhitzen desselben mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bildete sich keine Spur von Benzoësäure. Die Rolle, welche das Pyridin bei dieser Reaction spielt, ist noch nicht aufgeklärt. An Stelle der Soda kann man auch Baryumcarbonat, Quecksilberoxyd, Bleioxyd oder Kupferoxyd verwenden. Ausgeglühtes Zinkoxyd setzt sich schon ohne Anwendung von Pyridin mit Benzoylchlorid um. Eisenchlorid wirkt auf Benzoylchlorid nicht ein. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. Benzoylsuperoxyd, ein Oxydationsproduct des Bittermandelöls [1]). — Verfasser fand, daſs, wenn man ein Gemisch von 2 g Benzaldehyd und 4 g Essigsäureanhydrid auf 50 g nicht zu feinen, in einer Porzellanschale befindlichen Sand gieſst, und die Masse nach dem Umrühren an offener Luft stehen läſst, sich sehr bald ein starker Ozongeruch bemerkbar macht. Nach drei Tagen ist die Reaction beendet. Der Sand wird dann öfters mit warmem Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten des Aethers der Rückstand mit Sodalösung behandelt, um gebildete Benzoësäure zu entfernen. Der in Soda unlösliche Rückstand erwies sich als reines *Benzoylsuperoxyd*. Der Sand hat bei der Reaction nur den Zweck, die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergröſsern, an seiner Stelle kann man ebenso gut ein in dem Gemisch unlösliches Salz, wie z. B. trockene Soda, oder essigsaures Natrium verwenden. Ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid allein, in einem offenen Gefäſse stehen gelassen, ergab nur Benzoësäure. Gieſst man Benzaldehyd ohne Essigsäureanhydrid auf Sand, so bildet sich in kurzer Zeit ohne Auftreten des Ozongeruchs, aber unter starker Erwärmung Benzoësäure. Gieſst man an Stelle des Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoësäureanhydrid auf Sand, erhält man ebenfalls Benzoylsuperoxyd. Bei der Anwendung von Eisessig, Benzol, Aether, Benzoësäureäther u. s. w. an Stelle des Essigsäureanhydrids konnte die Bildung von Benzoylsuperoxyd nicht nachgewiesen werden. Die Bildung des Benzoylsuperoxyds wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch das in so groſser Menge auftretende Ozon verursacht. Eine Erklärung für diese starke Ozonbildung unter den angegebenen Bedingungen läſst sich aber vorläufig noch nicht geben. *Wt.*

C. E. Linebarger. Die Benzoylhalogenamide [2]). — Verfasser erhielt *Benzoylbromamid* durch Einwirkung von 1 Mol. Brom (80 g)

---

[1]) Ber. 27, 1959—1962. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 216—218.

auf 1 Mol. fein gepulvertes Benzamid (60 g) in der Kälte und Behandeln des Reactionsproducts mit einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali (30 g) in Wasser (700 bis 800 g). Das gebildete *Benzoylbromamid* wurde aus Benzol umkrystallisirt und so in kleinen, unter geringer Zersetzung bei 171° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen Blättchen erhalten. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure wird es fast quantitativ in das schon von Bender[1]) beschriebene, bei 113° schmelzende, in Wasser ziemlich, in Alkohol und Benzol fast nicht lösliche *Benzoylchloramid* übergeführt. *Benzoyljodamid* darzustellen, gelang auf keine Weise. Ebenso gelang es nicht, in dem Benzoylbromamid das Brom durch andere Atomgruppen zu ersetzen. *Wt.*

E. Nägeli. Verschiedene Mittheilungen[2]). — Nach den Angaben des Verfassers erhält man *Benzoylanilid* in theoretischer Ausbeute, indem man 14 g (0,1 Mol.) Benzoylchlorid unter Schütteln tropfenweise bei einer Temperatur von 30 bis 40° in 93 g (1 Mol.) Anilin einträgt, die Masse dann noch unter öfterem Schütteln eine halbe Stunde auf 60 bis 70° erwärmt und hierauf langsam in 800 ccm Wasser, welches mit 95 g Salzsäure von 21° Bé. angesäuert ist, einträgt, wobei man die Temperatur unter 30° hält. Das ausfallende *Benzoylanilid* wird mit schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen, bis man keine Anilinreaction mehr erhält, und nach dem Trocknen so als fast weifses, bei 158 bis 159° schmelzendes Pulver erhalten. Die Darstellung des Benzoylanilids gelingt ferner noch in der Weise, dafs man 1 Mol. Benzoësäure in einer geräumigen Flasche schmilzt, nach dem Erkalten 1 Mol. auf 110 bis 115° erhitztes Anilin zugiebt und die Masse dann von zwei zu zwei Stunden auf 180 bis 185°, 190 bis 195°, 200 bis 205°, 210 bis 215° und 220 bis 225° erhitzt. Dabei destilliren Wasser und Anilin ab; nach dem Erkalten der Masse bis unter 170° fügt man eine der abdestillirten Menge äquivalente Menge Anilin wieder hinzu und erhitzt von neuem. Das jetzt abdestillirende Anilin wird dann nochmals hinzugegeben und wieder, wie angegeben, erhitzt. Man läfst das Reactionsproduct erkalten und wäscht es, nachdem es nach 12stündigem Stehen völlig hart geworden und gepulvert ist, mit verdünnter Sodalösung, Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser aus, und erhält das Benzoylanilid auf diese Weise als grau violettes, bei 161 bis 162° schmelzendes Pulver. Die Färbung desselben

---

[1]) Ber. 19, 2272; JB. f. 1886, S. 774 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11. 891—898.

rührt von einem Farbstoff aus der Anilinblaureihe her und die Reinigung von demselben gelingt am besten durch Sublimation. Man erhält so das *Benzoylanilid* dann in platten, zu Büscheln vereinigten, bei 161° schmelzenden Krystallen. Die Ausbeute beträgt hier 90 bis 92 Proc. — Zur Darstellung des *Benzenylamidothiophenols*, $C_6H_5C(=N-,-S-)C_6H_4$, verfuhr Verfasser in der Weise, dafs Benzoylanilid (3 Thle.) mit Schwefel (1 Thl.) zwei Stunden im schwachen und vier Stunden darauf im starken Kochen gehalten und die Masse dann destillirt wurde. Das so gewonnene Destillationsproduct wurde nach dem vollständigen Erhärten nach 12stündigem Stehen fein gepulvert, in der Wärme mit 6 Thln. Salzsäure von 21° Bé. behandelt, und die filtrirte Salzsäurelösung in 60 Thle. Wasser gegossen. Das so erhaltene *Benzenylamidothiophenol* stellt nach dem Trocknen ein fast weifses, bei 112 bis 113° schmelzendes Pulver dar, aus 60- bis 70proc. Alkohol krystallisirt es in schönen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Die Ausbeute beträgt 45 bis 50 Proc. — Für die Darstellung von *Mononitrobenzenylamidothiophenol* verfährt man am besten in der Weise, dafs man 21,1 g fein gepulvertes Benzenylamidothiophenol bei 65 bis 70° in 105 g Schwefelsäure von 65,2 bis 65,4° Bé. löst und in diese Lösung tropfenweise eine Lösung von 15 g Salpetersäure von 36° Bé. in 20 g concentrirter Schwefelsäure einträgt, wobei die Temperatur auf 70 bis 75° steigt, hierauf die Masse noch eine Stunde auf 90 bis 95° erhitzt und nach dem Erkalten die Masse tropfenweise in 1600 ccm Wasser von einer 30° nicht übersteigenden Temperatur einträgt, wobei sich der Nitrokörper in gelben Flocken ausscheidet. Derselbe stellt nach dem Trocknen ein schmutziggelbes Pulver dar, löst sich nicht in Ligroin, schwer in 90- bis 95proc. Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Toluol und leicht in Chloroform, aus welcher Lösung er in gelben, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Kalischmelze lieferte der Nitrokörper p-Nitrobenzoësäure, woraus folgt, dafs in demselben die Nitrogruppe die Parastellung zum Benzylkohlenstoff einnimmt. Die Ausbeute an Mononitrobenzenylamidothiophenol ist fast theoretisch. — Schliefslich erhielt Verfasser noch den *Benzolazophenol-Aethyläther*, $C_6H_5-N=N-C_6H_4OC_2H_5$, durch 30 bis 40 Minuten langes Kochen einer mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 23 ccm 95proc. Alkohol versetzten Lösung von 19,8 g Benzolazophenol in 200 ccm 95proc. Alkohol und Versetzen dieses Gemisches darauf mit 17,2 g Jodäthyl, worauf das Kochen noch sechs Stunden fortgesetzt wurde. Dann wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt und der sich danach

abscheidende Benzolazophenol-Aethyläther aus 60- bis 70 proc. Alkohol umkrystallisirt, wobei er in 1 bis 2 cm langen schönen, orangerothen Nadeln mit violettem Reflex erhalten wurde. Er ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 85° und siedet unzersetzt bei 325 bis 326°. Die Ausbeute ist fast theoretisch. *Wt.*

W. Lossen. Ueber das Auftreten polymorpher Modificationen bei Hydroxylaminderivaten [1]). — Verfasser untersuchte folgende neun Classen von Hydroxylaminderivaten: die Monohydroxamsäuren, die Aether der Monohydroxamsäuren, die Alkylhydroxamsäuren, die Alkylhydroxamsäureäther, die Dihydroxamsäuren, die Aether der Dihydroxamsäuren, die acylirten Hydroxamsäureäther, die triacylirten Hydroxamsäureäther und die Amidoximäther und wies nach, welche Classen derselben beinahe stets in polymorphen Modificationen auftreten und in welchen Classen das Vorkommen solcher polymorphen Modificationen nicht beobachtet wurde. Von den Monohydroxamsäuren wurde keine in mehreren Modificationen erhalten. Untersucht wurde von denselben erstlich die ***Benzhydroxamsäure***, $C_6H_5C(N-OH)OH$, in Gestalt ihres ***sauren Ammoniumsalzes***, $C_7H_6NO_2 . NH_4 . C_7H_7NO_2$, welches stets in dünnen, bei 146° schmelzenden Blättchen von Rechteckform erhalten wurde. Zur Prüfung der Annahme, dafs die bei der Zerlegung der trockenen Chlorhydrate der Alkylhydroxamsäuren entstehende Dibenzhydroxamsäure aus zunächst entstandener Benzhydroxamsäure entstanden sei, wurde das Verhalten der Benzhydroxamsäure gegen trockene Salzsäure untersucht, und gefunden, dafs die Einwirkung der Salzsäure auf dieselbe nach der Gleichung: $2 C_6H_5C(N-OH)OH + HCl = C_6H_5C(NOCOC_6H_5)OH + NH_3O . HCl$ verläuft. Von den Tolylhydroxamsäuren bildet die *m-Tolylhydroxamsäure*, $m-CH_3-C_6H_4-C(N-OH)OH$, glänzende, schwach röthlich gefärbte, bei 119 bis 120° schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von Hecht dem rhombischen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0,5381:1:0,2908$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)\ \infty P\bar{\infty}$; $b = (010)\ \infty P\breve{\infty}$; $m = (110)\ \infty P$; $d = (011)\ P\breve{\infty}$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 56^{0}34'$; $d:d = (011):(0\bar{1}1) = 32^{0}26'$; $m:d = (110):(010) = 82^{0}26'$. Die Spaltbarkeit ist nach *m* sehr vollkommen, nach *b* vollkommen; die optische Axenebene ist (001). Die *p-Tolylhydroxamsäure*, $p-CH_3-C_6H_4-C(N-OH)OH$, krystallisirt aus Alkohol in blumenkohlartigen Massen oder farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, sie erweicht bei 145° und schmilzt bei 148° und löst sich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in

[1]) Ann. Chem. **281**, 169—305.

absolutem Alkohol. Die Krystalle gehören nach Messungen von Klautzsch dem rhombischen Systeme an. Das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}9325:1:?$ Beobachtete Formen sind: $OP(001)$; $\infty \bar{P} \bar{\infty}$ (100); $\infty \breve{P} \breve{\infty}$ (010); $\infty P(110)$; gemessene Winkel: $\infty \breve{P} \breve{\infty} : \infty \bar{P} \bar{\infty} = (010):(100) = 90^0$; $\infty \breve{P} \breve{\infty} : \infty P = (010):(110) = 136^0$; $\infty \bar{P} \bar{\infty} : \infty P = (100):(110) = 137^0$. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty \bar{P} \bar{\infty}$ (100). Die *Isophtalhydroxamsäure*, $C_6H_4[-C(N-OH)-OH_{[1]}, -C[N-OH)-OH_{[3]}]$, wurde nach der Gleichung: $2(NH_3O.HCl) + C_6H_4(COCl)_2 + 2Na_2CO_3 = C_6H_4(C[N-OH]-OH)_2, + 4NaCl + 2CO_2 + 2H_2O$ durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda auf Isophtalylchlorid dargestellt. Aus heifser, wässeriger Lösung scheidet sie sich in kleinen, warzigen Krystallen aus, welche aus mikroskopischen, kugelartigen Aggregaten von Nadeln oder spitzen Rauten bestehen, schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 192° und löst sich ziemlich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Petroläther. Die in gleicher Weise gewonnene *Terephtalhydroxamsäure*, $C_6H_4[-C(N-OH)-OH_{[1]}, -C(N-OH)-OH_{[4]}]$, bildet ein weifses, aus mikroskopischen prismatischen, oft kreuz- oder sternförmig zusammengewachsenen Krystallen bestehendes Pulver, schmilzt unter Zersetzung bei 232° und löst sich schwer in heifsem Wasser, kaum oder nicht in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther. Das *Natriumsalz*, $C_8H_6N_2O_4Na_2 . 2H_2O$, besteht aus mikroskopischen, rhombischen oder schräg abgeschnittenen, flachen, prismatischen Krystallen. Das *saure Kaliumsalz*, $C_8H_7N_2O_4K$, bildet gelb gefärbte, meist mit einander zu warzenartigen Aggregaten verwachsene, dünne, rectanguläre Blättchen. Schliefslich wurde noch nachgewiesen, dafs ebenso wie bei der Destillation der Benzylhydroxamsäure und Anishydroxamsäure Anilin bezw. Paramidoanisol entsteht, so auch bei der Destillation von terephtalhydroxamsaurem Baryum *Paraphenylendiamin* gebildet wird. — Von den Aethern der Monohydroxamsäuren wurde ebenfalls keiner polymorph erhalten, obwohl alle nach verschiedenen Methoden, mehrere aus den verschiedenen Modificationen der nämlichen Alkylhydroxamsäure dargestellt wurden. Von dem schon früher beschriebenen *benzhydroxamsauren Aethyl* [1]), $C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OH$, erhält man die *Kaliumverbindung*, $C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OK$, in tafelförmigen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen, beim Erhitzen sich zersetzenden Krystallen. Die *Natriumverbindung*, $C_6H_5-C(N-OC_2H_5)ONa$, ist noch leichter löslich als die Kaliumverbindung.

---

[1]) Ann. Chem. 252, 223; JB. f. 1889, S. 1161 ff.

Die *Baryumverbindung*, $(C_9H_{10}NO_2)_2Ba$, bildet farblose, durchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche, beim Erhitzen sich plötzlich zersetzende Krystalle. Die *Magnesiumverbindung*, $(C_9H_{10}NO_2)_2Mg$, erscheint in klaren, wasserhellen, glänzenden, tafelförmigen, in Wasser sehr schwer, in Aether schwerer, in Alkohol leichter löslichen Krystallen. Die *Kupferverbindung*, $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu$, bildet einen blaugrünen Niederschlag. Das ebenfalls schon früher dargestellte *benzhydroxamsaure Methyl*[1]), $C_6H_5-C(N-OCH_3)-OH$, wurde in farblosen, oder hellröthlich gefärbten, bei 62° schmelzenden, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Krystallen erhalten, welche nach Messungen von Hecht dem rhombischen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}924:1:?$. Beobachtete Formen sind $m = (110)\ \infty P$; $b = (010)\ \infty P\breve{\infty}$; $c = (001)\ OP$; gemessener Winkel: $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 85^{\circ}\,27'$. Die Krystalle sind tafelförmig nach $b$ (010) oder nach der $c$-Axe gestreckt. Die Spaltbarkeit ist wenig vollkommen nach $c$ (001). Die Doppelbrechung ist sehr stark. Das *p-tolhydroxamsaure Aethyl*, $p-CH_3-C_6H_4-C(N-OC_2H_5)-OH$, stellt bei 101° schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwerer, in Petroläther wenig, in heiſsem Wasser sehr wenig lösliche, strahlig gruppirte Platten oder Tafeln dar, welche nach Messungen von Kühn dem rhombischen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0{,}56424:1:0{,}72122$. Beobachtete Formen sind: $\infty P(110)$: $\infty P\breve{\infty}(010)$; $P\breve{\infty}(011)$; $0P(001)$; Fundamentalwinkel: $\infty P : \infty P\breve{\infty} = (110):(010) = 119^{\circ}\,26'$; $\infty P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = (110):(011) = 125^{\circ}\,48'$. Die Ebene der optischen Axen ist $OP$. Die Krystalle des *anishydroxamsauren Aethyls*, $CH_3O-C_6H_4-C(N-OC_2H_5)-OH$, gehören nach Messungen von Wickel dem monoklinen Systeme an. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 1{,}3174:1:0{,}8563$; der Winkel $\beta = 86^{\circ}\,54'$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}$ (100); $\infty P(110)$; $-P$ (111); $OP$ (001); Fundamentalwinkel: $\infty P : \infty P = (110):(\bar{1}10) = 74^{\circ}\,29'$; $-P : -P = (111):(1\bar{1}1) = 69^{\circ}\,58'$; $-P : \infty P = (111):110) = 42^{\circ}\,5'$; gemessene Winkel: $\infty P\bar{\infty} : OP = (100):(001) = 86^{\circ}\,52'$; $\infty P\bar{\infty} : -P = (100):(111) = 61^{\circ}\,54'$; $-P : OP = (111):(001) = 46^{\circ}\,7'$. Die Krystalle sind dünntafelig nach $\infty P\bar{\infty}$ (100); die Spaltbarkeit ist nach $OP$ (001) deutlich. Die kleineren Krystalle sind farblos, durchsichtig, die gröſseren getrübt. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty P\breve{\infty}$ (010) und die erste Mittellinie beinahe senkrecht auf $\infty P\bar{\infty}$ (100). Das bei 113° schmelzende, in Petrol-

[1]) Ann. Chem. 252, 235; JB. f. 1889, S. 1161 ff.

äther nicht, in Aether sehr schwer, in Alkohol leichter lösliche *anishydroxamsaure Benzyl*, $CH_3O-C_6H_4-C(N-OC_7H_7)-OH$, krystallisirt nach Messungen von Elich monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}9314:1:0{,}8231$, der Winkel $\beta = 85^0\,9'\,50''$. Beobachtete Formen sind: $\infty P \bar{\infty}$ (100); $\infty P$ (110): $P\breve{\infty}$ (011); Fundamentalwinkel: $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = (011):(0\bar{1}1) = 101^0\,17'$; $-P: -P = (111):(1\bar{1}1) = 118^0\,53'$; $-P:P\breve{\infty} = (111):(011) = 146^0\,52'$; gemessene Winkel: $\infty P : P\breve{\infty} = (110):(0\bar{1}1) = 118^0\,26'$; $\infty P \bar{\infty} : P\breve{\infty} = (100):(011) =$ ca. $94^0\,15'$. Die Krystalle sind in der Richtung der $c$-Axe gestreckt; die Axenebene steht senkrecht auf $\infty P \grave{\infty}$ (010). — Die Alkylhydroxamsäuren gleichen im Allgemeinen den Aethylhydroxamsäuren; sie sind meistens schön, wenn auch keineswegs immer leicht krystallisirende Körper, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig oder leicht löslich in Wasser und Petroläther; ihr chemisches Verhalten gleicht ebenfalls demjenigen der Aethylbenzhydroxamsäuren. Sie wurden meist in verschiedenen Modificationen erhalten. Die α- und *β-Aethylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5-C(N-OH)-OC_2H_5$, lassen sich in Chlorhydrate überführen, und jede Modification läfst sich aus ihrem Chlorhydrat wieder abscheiden. α-benz-p-tolylhydroxamsaures Aethyl giebt bei der Spaltung mit Kalilauge α-Aethylbenzhydroxamsäure, β-benz-p-tolylhydroxamsaures Aethyl liefert dabei β-Aethylbenzhydroxamsäure. Ebenso giebt α-Aethylbenzhydroxamsäure beim Behandeln mit p-Toluolchlorid α-benz-p-tolylhydroxamsaures Aethyl, während β-Aethylbenzhydroxamsäure dabei wieder β-benz-p-tolylhydroxamsaures Aethyl liefert. α- und β-dibenzhydroxamsaures Aethyl geben bei der Spaltung mit alkoholischem Ammoniak, das erstere α-, das letztere β-Aethylbenzhydroxamsäure. Dafs bei der Einwirkung von Benzimidoäther auf salzsaures Hydroxylamin α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure neben einander entstehen, ist mit Sicherheit nachgewiesen. Von den Methylbenzhydroxamsäuren wird die von Lossen und Zanni[1]) beschriebene, bei 64 bis 65° schmelzende Modification als die *α-Methylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5-C(N-OH)-OCH_3$, bezeichnet, sie krystallisirt wahrscheinlich rhombisch. Die bei 101° schmelzende *β-Methylbenzhydroxamsäure* bildet schöne, bald mehr tafelförmige, bald mehr allseitig ausgebildete Krystalle von Glas- bis Diamantglanz, welche nach Messungen von Söffing und Hecht dem regulären, pentagonal-hemiëdrischen System angehören. Beob-

---

[1]) Ann. Chem. 182, 226.

achtete Formen sind: (100) $\infty O \infty$; (111) $O$; (211) 202; $\varkappa$ (210) $\frac{\infty O 2}{2}$. Die β-Methylbenzhydroxamsäure liefert beim Behandeln in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid β-dibenzhydroxamsaures Methyl, mit p-Toluylchlorid β-benz-p-tolylhydroxamsaures Methyl. Das Chlorhydrat giebt beim Zersetzen mit Soda wieder β-Methylbenzhydroxamsäure und beim trockenen Erhitzen Chlormethyl, Benzhydroxamsäure und kleine Mengen von Dibenzhydroxamsäure. Von den beiden Propylbenzhydroxamsäuren krystallisirt die bei 33,5° schmelzende *α-Propylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5-C(N-OH)-OC_3H_7$, in wasserhellen, glasglänzenden Prismen, die nach Messungen von Hecht dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 2{,}090:1:2{,}133$; der Winkel $\beta = 93^0 3'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100) \infty P \bar{\infty}$; $c = (001)\, 0P$; $d = (101) -P \bar{\infty}$: $e = (\bar{1}01) P \bar{\infty}$; $m = (110) \infty P$; gemessene Winkel: $a:d = (100):(101) = 42^0 55'$; $d:c = (100):(001) = 44^0 2'$; $a:m = (100):(110) = 64^0 24'$; $c:e = (001):(\bar{1}01) = 47^0 13'$; $d:m = (101):(110) = 71^0 31'$; $c:m = (001):(110) = 88^0 37'$; $e:m = (\bar{1}01):(110) = 107^0 37'$. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach $d$ und vollkommen nach $e$; die optische Axenebene ist = (010). Die bei 47,5 bis 48° schmelzende *β-Propylbenzhydroxamsäure* krystallisirt nach Messungen von Hecht triklin. Beobachtete Formen sind: $a = (100) \infty P \bar{\infty}$; $b = (010) \infty P \breve{\infty}$, $m$ (110) $\infty P'$; $n = (1\bar{1}0) \infty {}'P$; gemessene Winkel: $a:b = (100):(010) = 76^0 58'$; $a:m = (100):(110) = 47^0 30'$; $a:n = (100):(1\bar{1}0) = 65^0 32'$. Die Säure bildet farblose, nach der $c$-Axe gestreckte, säulen- bis nadelförmige Krystalle. Die Spaltbarkeit ist nach $a$ vollkommen. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid giebt die β-Propylbenzhydroxamsäure β-dibenzhydroxamsaures Propyl, und ihr Chlorhydrat liefert beim trockenen Erhitzen Chlorpropyl und Benzhydroxamsäure neben wenig Dibenzhydroxamsäure. Die *Aethyl-m-tolhydroxamsäure*, m-$CH_3-C_6H_4-C(N-OH)-OC_2H_5$, wurde nur als dickflüssiges Oel erhalten. Die *α-Aethyl-p-tolhydroxamsäure*, p-$CH_3-C_6H_4-C(N-OH)-OC_2H_5$, stellt büschelförmige Aggregate von Krystallen dar, sie schmilzt bei 34°. Mit p-Toluylchlorid liefert die α-Aethyl-p-tolhydroxamsäure β-di-p-tolhydroxamsaures Aethyl, mit Benzoylchlorid aber α-p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl. Sodalösung scheidet aus dem Chlorhydrat der α-Aethyl-p-tolhydroxamsäure die Säure unverändert wieder aus, und beim trockenen Erhitzen spaltet das Chlorhydrat sich in Chloräthyl und p-Tolhydroxamsäure. Die bei 103° schmel-

zende *β-Aethyl-p-tolhydroxamsäure* liefert beim Krystallisiren aus Aether-Petroläther fast durchweg gut ausgebildete, häufig ziemlich grofse Krystalle, welche nach Messungen von Hecht und Kühn dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0,797:1:0,459$; die Winkel $\alpha = 93^0 1'$; $\beta = 101^0 53'$; $\gamma = 88^0 50'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100)\ \infty \bar{P} \bar{\infty}$; $b = (010)\ \infty \breve{P} \breve{\infty}$; $f = (1\bar{2}0)\ \infty{}'\breve{P}2$; $n = (011)\ ,\breve{P}'\breve{\infty}$; $q = (0\bar{1}1)\ '\breve{P},\breve{\infty}$; $p = (1\bar{1}\bar{1})P$; gemessene Winkel: $a:b = (100):(010) = 90^0 28'$; $a:f\ (100):(1\bar{2}0) = 57^0 2'$; $b:n = (010):(011) = 63^0 27'$; $b:q = (010):(0\bar{1}1) = 111^0 47'$; $a:n = (100):(011) = 79^0 36'$; $a:p = (100):(1\bar{1}\bar{1}) = 71^0 7'$; $f:q = (120):(0\bar{1}1) = 65^0 41'$. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die farblosen Krystalle sind entweder tafelförmig nach $\infty \bar{P} \bar{\infty}$ (100) oder säulenförmig nach der Axe *c*. Mit p-Toluylchlorid liefert die β-Aethyl-p-tolhydroxamsäure β-di-p-tolhydroxamsaures Aethyl, mit Benzoylchlorid β-p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl. Das Chlorhydrat giebt beim trockenen Erhitzen Chloräthyl und p-Tolhydroxamsäure; Sodalösung scheidet aus dem Chlorhydrat die β-Aethyl-p-tolhydroxamsäure unverändert wieder aus. Die *α-Aethylanishydroxamsäure*, $CH_3O{-}C_6H_4{-}C(N{-}OH){-}OC_2H_5$, wird aus Aether-Petroläther in strahlig vereinigten, dünnen, lang gestreckten, in Aether und Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser etwas löslichen, bei 49° schmelzenden Platten erhalten. Die Krystalle sind anscheinend monoklin und krystallographisch wahrscheinlich verschieden von denen der β-Aethylanishydroxamsäure. Mit Anisylchlorid giebt die α-Aethylanishydroxamsäure α-di-anishydroxamsaures Aethyl. Die *β-Aethylanishydroxamsäure* schmilzt bei 97° und löst sich weniger leicht in Alkohol, Aether und Kalilauge als die α-Modification. Nach Untersuchungen von Rinne krystallisirt sie monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1,4693:1:1,4043$; der Winkel $\beta = 72^0 27' 36''$. Beobachtete Formen sind: $0P$ (001); $\bar{P}\bar{\infty}(\bar{1}01)$; $\infty \breve{P}3$ (130) : $\infty \bar{P} \bar{\infty}$ (100); Fundamentalwinkel: $\infty \breve{P}3 : \infty \breve{P}3 = (130):(\bar{1}30) = 153^0 14'$; $0P:\bar{P}\bar{\infty} = (001):(\bar{1}01) = 128^0 0'$; $0P:\infty P = (001):(110) = 94^0 0'$. Die Krystalle sind nadelförmig in der Richtung der Axe *b*; die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf $\infty \breve{P} \breve{\infty}$ (010). Mit Anisylchlorid liefert die β-Aethylanishydroxamsäure β-dianishydroxamsaures Aethyl, bei der Benzoylirung β-anisbenzhydroxamsaures Aethyl. Die aus α- und β-dianishydroxamsaurem Methyl und ebenso aus α- und β-anisbenzhydroxamsaurem Methyl gewonnene *Methyl-anishydroxamsäure*,

$CH_3O-C_6H_4-C(N-OH)-OCH_3$), löst sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Petroläther, schmilzt bei 113,5° und liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid β-anisbenzhydroxamsaures Methyl und beim Behandeln mit Anisylchlorid β-dianishydroxamsaures Methyl. Die Säure ist nicht sehr beständig, sondern zersetzt sich bald freiwillig. — Von den untersuchten Alkylhydroxamsäureäthern wurde keiner im festen Zustande erhalten. Alle sind aromatisch riechende, in Wasser wenig oder nicht lösliche, mit den meisten der gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbare Flüssigkeiten. Das *äthylbenzhydroxamsaure Methyl* [1]), $C_6H_5-C(N-OCH_3)-OC_2H_5$, giebt bei der Spaltung unter Wasseraufnahme Methoxylamin, beim Behandeln mit trockener Salzsäure benzhydroxamsaures Methyl und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200 bis 220° Benzenylamidoximmethyläther. Das *methylbenzhydroxamsaure Methyl*, $C_6H_5-C(N-OCH_3)-OCH_3$, bildet eine farblose, stark lichtbrechende, bei 216 bis 217° siedende, bei —20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Das *äthyl-p-tolylhydroxamsaure Methyl*, $C_7H_7-C(N-OCH_3)-OC_2H_5$, wurde durch 51 stündiges Erhitzen von β-Aethyl-p-tolylhydroxamsäure mit Jodmethyl und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Das *äthyl-p-tolylhydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7-C(N-OC_2H_5)-OC_2H_5$, stellt eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche, aromatisch riechende, unter stark vermindertem Druck bei 150 bis 155° destillirende Flüssigkeit dar und giebt bei der Spaltung mit trockener Salzsäure p-Tolylhydroxamsäureäther. Das *methylanishydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7O-C(N-OC_2H_5)-OCH_3$, ist ein schwach aromatisch riechendes Oel und wird durch trockene Salzsäure in Methylchlorid und anishydroxamsaures Aethyl zerlegt. Das *äthylanishydroxamsaure Benzyl*, $C_7H_7O-C(N-OC_7H_7)-OC_2H_5$, giebt beim Behandeln mit trockener Salzsäure anishydroxamsaures Benzyl. — Von den untersuchten Dihydroxamsäuren wurde keine in verschiedenen Modificationen erhalten. Von der *Dibenzhydroxamsäure* wurde der Schmelzpunkt neuerdings zu 159° bestimmt. Die *Di-m-tolylhydroxamsäure*, $C_7H_7-C(N-OCOC_7H_7)OH$, bildet, aus Aether krystallisirt, tafelförmige, an Formen des Gypses erinnernde, bei 95,5° schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von Hecht dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältniſs ist $a:b:c = 0,8201:1:1,3871$; der Winkel $\beta = 108^{\circ}45'$. Beobachtete Formen sind: $a = (100) \infty P \bar{\infty}$; $b = (010) \infty P \breve{\infty}$; $c = (001) 0P$; $m = (110) \infty P$; $q = (011) P \breve{\infty}$; gemessene Winkel:

[1]) Ann. Chem. 252, 225; JB. f. 1889, S. 1161 ff.

$b:m$ (010):(110) = 52° 10′; $q:m$ = (011):(110) = 50° 8′; $q:m'$ = (011):(1$\bar{1}$0) = 70° 38′; $q:b$ = (011):(010) = 37° 17′. Die farblosen Krystalle sind nach $b$ tafelförmig; die Flächen $a$ und $c$ treten nur sehr schmal auf. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; die optische Axenebene ist = $b$ (010). Die *Di-p-tolhydroxamsäure*, $C_7H_7$–C(N–OCO$C_7H_7$)–OH, ist in Wasser nicht, in Aether und Petroläther sehr wenig, in Benzol, Chloroform und Alkohol etwas leichter löslich und schmilzt bei 167°. Sie krystallisirt nach Untersuchungen von Elich monoklin. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c$ = 1,3554 : 1 : 3,1580; der Winkel $\beta$ = 87° 53′ 30″. Beobachtete Formen sind: $-P$(111); $P$($\bar{1}$11); $0P$(001); $-P\bar{\infty}$(101); $P\bar{\infty}$($\bar{1}$01); $-{}^1/_3 P$(113); ${}^1/_3 P$($\bar{1}$13); Fundamentalwinkel: $-P:-P$ = (111):(1$\bar{1}$1) = 78° 17′ 40″; $-P\bar{\infty}:0P$ = (101) : (001) = 115° 0′; $P\bar{\infty}:0P$ = ($\bar{1}$01):(001) = 111° 26′ 20″; gemessene Winkel: $-P:0P$ = (111):(001) = 105° 38′ bis 105° 55′; $P:0P$ = ($\bar{1}$11):(001) = 103° 2′ 40″; $P:P$ = ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 76° 25′ 40″; $P:-P$ = ($\bar{1}$11) : (111) = 109° 37′ 40″ bis 109° 55′ 20″; $P:-P$ = ($\bar{1}$11):($\bar{1}1\bar{1}$) = 151° 26′ 40″ bis 151° 49′; $-P:-P\bar{\infty}$ = (111):(101) = 129° 8′ 20″ bis 129° 11′; $P:P\bar{\infty}$ = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$01) = 128° 10′ 40″ bis 129° 9′; $P\bar{\infty}:-P\bar{\infty}$ = ($\bar{1}$01):($\bar{1}$0$\bar{1}$) = 133° 44′ 55″ bis 133° 50′ 20″; $-{}^1/_3 P:0P$ = (113) : (001) = 128° 20′ 17″; ${}^1/_3 P:0P$ = ($\bar{1}$13):(001) = 126° 29′. Die Krystalle erinnern an die Gestalt des rhombischen Schwefels; die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu $\infty P\breve{\infty}$ (010), sehr stark gegen $0P$(001) geneigt. Die *Benz-p-tolhydroxamsäure*, $C_6H_5$–C(N–OCO$C_7H_7$)–OH, ist in Petroläther kaum, in heifsem Wasser sehr wenig, in Aether und Benzol etwas leichter, in Alkohol und Chloroform leicht löslich und schmilzt bei 155°. Nach Messungen von Kühn krystallisirt sie monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c$ = 1,4312 : 1 : 2,2083; der Winkel $\beta$ = 65° 25′. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}$ (100); $0P$ (001); $\infty P\breve{\infty}$ (010); $-P\bar{\infty}$ (101); $\infty P\breve{2}$ (120); ${}^1/_2 P\breve{\infty}$ (012); Fundamentalwinkel: $\infty P\bar{\infty}:0P$ = (100) : (001) = 114° 35′; $\infty P\bar{\infty}:-P\bar{\infty}$ = (100):(101) = 155° 6′; $\infty P\bar{\infty}:\infty P\breve{2}$ = (100):(120) = 111° 1′; gemessener Winkel: $0P:{}^1/_2 P\breve{\infty}$ = (001) : (012) = 134° 43′. Die Krystalle sind nach der Axe $b$ säulenförmig gestreckt, selten nach $\infty P\bar{\infty}$ (100) tafelförmig. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Von der *p-Tolbenzhydroxamsäure*, $C_7H_7$–C(N–OCO$C_6H_5$)–OH, wurde der Schmelzpunkt zu 156° gefunden. Die *Isophtalbenzhydroxamsäure*, m-$C_6H_4$[–C(N–OCO$C_6H_5$)–OH, –C(N–OCO$C_6H_5$)–OH], bildet, aus

Benzol krystallisirt, warzenförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskope als aus Pyramiden zusammengesetzte Drusen erscheinen. Aus Alkohol krystallisirt sie in feinen, weifsen, bei 162° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Aether kaum, in Petroläther nicht löslichen Nädelchen. Sie löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten und kann aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder abgeschieden werden. Beim Erwärmen ihrer Lösung in Barytwasser scheidet sich isophtalhydroxamsaures Baryum aus, während benzoësaures Baryum in Lösung geht. Das *Kaliumsalz*, $C_{22}H_{14}N_2O_6K_2$, welches einen flockigen, voluminösen Niederschlag darstellt, zersetzt sich mit Wasser nach der Gleichung: $C_6H_4[-C(N-OCOC_6H_5)-OK, -C(N-OCOC_6H_5)-OK] + H_2O = C_6H_4(-NH-, -NH-)CO + CO_2 + 2C_6H_5COOK$, unter Bildung von *Metaphenylenharnstoff*, der durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlufsrohre in Kohlensäure und *Metaphenylendiamin*, $C_6H_8N_2$, gespalten wird, das aus Aether in harten, bei 62° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Sein *Chlorhydrat*, $C_6H_8N_2.2HCl$, bildet ein etwas bräunlich gefärbtes Krystallpulver. Die *Terephtalbenzhydroxamsäure*, p-$C_6H_4[-C(NOCOC_6H_5)-OH, -C(NOCOC_6H_5)-OH]$, wird in atlasglänzenden, bei 198° schmelzenden, in Wasser, Aether und Benzol nicht, in heifsem Alkohol schwer löslichen Blättchen erhalten. Das *Baryumsalz* zerfällt beim Erhitzen in terephtalhydroxamsaures und benzoësaures Salz. Das *Kaliumsalz*, $C_{22}H_{14}N_2O_6K_2$, welches man als feinen, weifsen Niederschlag erhält, scheidet beim Erhitzen in wässeriger Lösung *Paraphenylenharnstoff* aus, welcher bei der Zersetzung mit concentrirter Salzsäure Kohlensäure und *Paraphenylendiamin*, $C_6H_8N_2$, liefert, das in dünnen, farblosen, bei 140° schmelzenden Blättchen sublimirt. Hiernach können, ebenso wie in einbasischen Säuren, so auch in der Iso- und Terephtalsäure die Carboxylgruppen durch Amidgruppen ersetzt werden. — Von den Aethern der Dihydroxamsäuren, welche alle in verschiedenen Modificationen erscheinen, wurden fast alle in wohlausgebildeten, meist mefsbaren Krystallen gewonnen. Gute Lösungsmittel für dieselben sind Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, während Petroläther zuweilen ein gutes Trennungs- und Reinigungsmittel für dieselben darstellt. Das *α-dibenzhydroxamsaure Methyl*, $C_6H_5-C(N-OCOC_6H_5)-OCH_3$, schmilzt bei 53 bis 54° und krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die nach Messungen von Rinne dem rhombischen Systeme angehören. Beobachtete Formen sind: $\infty P(110)$; $\infty P\breve{\infty}$ (010); das Axenverhältnifs ist: $a : b = 0,9713 : 1$; Fundamentalwinkel: $\infty P : \infty P\breve{\infty}$

= (110):(0$\bar{1}$0) = 134° 10′; gemessene Winkel: ∞P:∞P = (110):($\bar{1}$10) = 88° 3′; 88° 8′; 88° 16′; ∞P:∞P$\breve{\infty}$ = (110):(0$\bar{1}$0) = 45° 42′. Die Krystalle sind nach der c-Axe gestreckt; die Ebene der optischen Axen ist ∞P$\bar{\infty}$ (100). Bei der Spaltung mit alkoholischem Ammoniak giebt das α-dibenzhydroxamsaure Methyl β-Methylbenzhydroxamsäure und bei der Spaltung mit kochender Natronlauge (1:3) lieferte es eine ölig bleibende Methylbenzhydroxamsäure. Hiernach scheint es nicht ausgeschlossen, dafs die α-Methylbenzhydroxamsäure unter gewissen Umständen in die β-Modification übergeht. Das *β-dibenzhydroxamsaure Methyl* bildet bei 55,3° schmelzende, wohlausgebildete, farblose Krystalle, die nach Messungen von Hecht dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c$ = 1,6108:1:0,7226; die Winkel: $\alpha$ = 115° 24′; $\beta$ = 112° 41′; $\gamma$ = 76° 10′. Beobachtete Formen sind: $a$ = (100) ∞P$\bar{\infty}$; $m$ = (110) ∞P′; $n$ = (1$\bar{1}$0) ∞′P; $c$ = (001) 0P; $p$ = (1$\bar{1}$1) ′P; gemessene Winkel: $a:m$ = (100):(110) = 62° 28′; $a:n$ = (100):(1$\bar{1}$0) = 55° 4′; $c:m$ = (001):(110) = 59° 24′; $c:n$ = (001):(1$\bar{1}$0) = 98° 30′; $c:p$ = (001):(1$\bar{1}$1) = 43° 17′; $a:c$ = (100):(001) = 71° 8′; $a:p$ = (100):(1$\bar{1}$1) = ca. 47° 37′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $a$(100); die Axenebene scheint nahezu senkrecht zur Kante $ac$ zu sein. Das β-dibenzhydroxamsaure Methyl giebt bei der Spaltung mit Kalilauge und ebenso auch mit alkoholischem Ammoniak p-Methylbenzhydroxamsäure. Das *α-dibenzhydroxamsaure Propyl*, $C_6H_5-C(N-OCOC_6H_5)OC_3H_7$, bildet wasserhelle, meist zu Büscheln vereinigte, bei 32° schmelzende Prismen. Die farblosen, nach der c-Axe gestreckten, nadelförmigen Krystalle gehören nach Messungen von Hecht dem rhombischen System an. Beobachtete Formen sind: $m$ = (110) ∞P; $b$ = (010) ∞P$\breve{\infty}$; gemessener Winkel $m:m$ = ca. 50°. Die Ebene der optischen Axen liegt in (001). Das α-dibenzhydroxamsaure Propyl giebt beim Behandeln in absolut ätherischer Lösung mit trockener Salzsäure Chlorpropyl und Dibenzhydroxamsäure, bei der Spaltung mit kalter Natronlauge eine nicht zur Krystallisation zu bringende Propylbenzhydroxamsäure, bei der Spaltung mit alkoholischem Ammoniak zum Theil β-Propylbenzhydroxamsäure. Das *β-dibenzhydroxamsaure Propyl* erhält man in glasglänzenden, bei 50,3° schmelzenden Krystallen, welche nach Messungen von Hecht dem triklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c$ = 1,9767:1:0,7758; die Winkel: $\alpha$ = 90° 52′; $\beta$ = 98° 8′; $\gamma$ = 84° 33′. Beobachtete Formen sind: $a$ = (100) ∞P$\bar{\infty}$; $c$ = (001) 0P; $m$ = (110) ∞P′; $n$ = (1$\bar{1}$0)

∞'P; f = $(3\bar{1}0)$ ∞'P$\bar{3}$; o = (021) 2,P'$\breve{\infty}$; y = $(\bar{2}01)$ 2,P,$\bar{\infty}$; d = $(\bar{6}01)$ 6,P,$\bar{\infty}$; r = (112) $^1/_2$ P'; s = $(\bar{1}\bar{1}2)$ $^1/_2$ P,; k = $(\bar{7}\bar{1}1)$ 7 P,$\bar{7}$; h = $(\bar{5}11)$ 5,P$\bar{5}$; t = $(\bar{4}21)$ 4,P$\bar{2}$; u = $(4\bar{2}1)$ 4'P$\bar{2}$; p = $(1\bar{1}1)$ 'P; gemessene Winkel: a:m = (100):(110) = 67° 16'; a:f = (100):$(3\bar{1}0)$ = 31° 28'; f:p = $(3\bar{1}0)$:$(1\bar{1}1)$ = 48° 50'; p:h = $(1\bar{1}1)$:$(\bar{5}11)$ = 104° 1'; p:m = $(1\bar{1}1)$:(110) = 109° 27'; a:c = (100):(001) = 81° 52'; a:y = (100):$(\bar{2}01)$ = 123° 14'; a:p = (100):$(1\bar{1}1)$ = 64° 3'; p:u = $(1\bar{1}1)$:$(4\bar{2}1)$ = 25° 13'; p:s = $(1\bar{1}1)$:$(\bar{1}\bar{1}2)$ = 31° 32'; p:y = $(1\bar{1}1)$:$(\bar{2}01)$ = 69° 15'; p:r = $(1\bar{1}1)$:(112) = 55° 47'; p:o = $(1\bar{1}1)$:(021) = 94° 3'; m:t = (110):$(\bar{4}21)$ = 69° 58'; m:h = (110):$(\bar{5}11)$ = 90° 39'; m:k = (110):$(\bar{7}\bar{1}1)$ = 126° 18'; m:r = (110):(112) = 64° 0'; m:c = (110):(001) = 86° 14'; m:s = (110):$(\bar{1}\bar{1}2)$ = 109° 17'; m:o = (110):(021) = 39° 1'; m:y = (110):$(\bar{2}01)$ = 101° 50'. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach a (100); die optische Axenebene liegt nahezu senkrecht zur Kante *am*. Das β-dibenzhydroxamsaure Propyl liefert bei der Spaltung mit Kalilauge und mit alkoholischem Ammoniak β-Propylbenzhydroxamsäure. Das *γ-dibenzhydroxamsaure Propyl* schmilzt bei 24°; meſsbare Krystalle konnten von demselben nicht erhalten werden. Das *di-m-tolhydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7$–C(N–OCO$C_7H_7$)–O$C_2H_5$, wurde nur als ölige Flüssigkeit gewonnen. Das *α-di-p-tolhydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7$–C(N–OCO$C_7H_7$)O$C_2H_5$, schmilzt bei 78° und krystallisirt nach Messungen von Kühn triklin. Das Axenverhältniſs ist: a : b : c = 0,9059 : 1 : 1,2160; die Winkel: α = 80° 52'; β = 101° 1' 20". γ = 110° 10' 10"; A = 84° 13'; B = 98° 28'; C = 108° 56'. Beobachtete Formen sind: ∞P$\bar{\infty}$ (100); ∞P$\breve{\infty}$ (010); 0P (001); ,P $(\bar{1}11)$; ∞,P$\breve{2}$ $(1\bar{2}0)$; 'P'$\bar{\infty}$ (101); 'P,$\breve{\infty}$ $(0\bar{1}1)$; Fundamentalwinkel: ∞P$\breve{\infty}$ : 0P = (010):(001) = 84° 13'; ∞P$\bar{\infty}$ : 0P = (100) : (001) = 98° 28'; ∞P$\bar{\infty}$ : ∞P$\breve{\infty}$ = (100) : (010) = 108° 56'; ,P : 0P = $(\bar{1}11)$ : (001) = 113° 35'; ,P : ∞P$\bar{\infty}$ = $(\bar{1}11)$ : $(\bar{1}00)$ = 120° 45' 30"; gemessene Winkel: ∞,P$\breve{2}$ : ∞P$\bar{\infty}$ = $(1\bar{2}0)$:(100) = 103° 33'; 'P'$\bar{\infty}$ : 0P = (101) : (001) = 147° 26'; 'P,$\breve{\infty}$ : 0P = $(0\bar{1}1)$:(001) = 131° 38'. Das α-di-p-tolhydroxamsaure Aethyl liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Di-p-tolhydroxamsäure, bei der Spaltung mit Kalilauge α-Aethyl-p-tolhydroxamsäure. Das *β-di-p-tolhydroxamsaure Aethyl*, welches bei 54° schmilzt, bildet nach Untersuchungen von Kühn dünne, sechsseitige, wahrscheinlich monokline Tafeln. Beobachtete Formen sind: 0P (001); ∞P (110) und eine orthodomatische Fläche; gemessener Winkel:

$\infty P : \infty P$ = (1$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$0) = 138°. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty P \breve{\infty}$ (010). Das $\beta$-di-p-tolhydroxamsaure Aethyl giebt bei der Spaltung mit Salzsäure Di-p-tolhydroxamsäure und bei der Spaltung mit Kalilauge $\beta$-Aethyl-p-tolhydroxamsäure. Die Krystalle des *α-benz-p-tolhydroxamsauren Aethyls*, $C_6H_5$–C(N–OCO$C_7H_7$)–O$C_2H_5$, welches bei 114,5° schmilzt, gehören nach Messungen von Kühn dem triklinen Systeme an. Das Axenverhältnifs ist: $a : b : c$ = 0,84942 : 1 : 1,00578; die Winkel: $\alpha$ = 88° 23′ 30″; $\beta$ = 101° 35′; $\gamma$ = 119° 3′ 8″; $A$ = 94° 39′; $B$ = 102° 22′; $C$ = 119° 21′. Beobachtete Formen sind: $\infty P \bar{\infty}$ (100); $\infty P \breve{\infty}$ (010); 0 $P$(001); ,$P$($\bar{1}$11); $\infty' P \breve{2}$ (1$\bar{2}$0); $'P, \breve{\infty}$ (0$\bar{1}$1); Fundamentalwinkel: $\infty P \breve{\infty} : 0 P$ = (010) : (001) = 94° 39′; $\infty P \bar{\infty} : 0 P$ = (100) : (001) = 102° 22′; $\infty P \bar{\infty} : \infty P \breve{\infty}$ = (100) : (010) = 119° 21′; ,$P$ : 0 $P$ ($\bar{1}$11) : (001) = 118° 16′; ,$P : \infty P \bar{\infty}$ = ($\bar{1}$11) : (100) = 115° 37′; gemessener Winkel: $\infty' P \breve{2} : \infty P \bar{\infty}$ = (1$\bar{1}$0) : (100) = 96° 54′ 55″. Bei der Spaltung des $\alpha$-benz-p-tolhydroxamsauren Aethyls mit Salzsäure entsteht Benztolhydroxamsäure und bei der Spaltung mit Aetzkali $\alpha$-Aethylbenzhydroxamsäure. Das bei 70° schmelzende *β-benz-p-tolhydroxamsaure Aethyl* krystallisirt nach Messungen von Rinne monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a : b : c$ = 1,0882 : 1 : 0,6851; der Winkel: $\beta$ = 89° 35′ 23″. Beobachtete Formen sind: 0 $P$(001); $\infty P$(110); $-P$(111); $P$($\bar{1}$11); $-2 P \bar{2}$ (211); Fundamentalwinkel: $0 P : \infty P$ = (001) : (110) = 93° 40′; $0 P : -P$ = (001) : (111) = 138° 50′: $\infty P : \infty P$ = (110) : (1$\bar{1}$0) = 85° 25′; gemessene Winkel: $0 P : P$ = (001) : ($\bar{1}$11) = 135° 15′; $0 P : -2 P \bar{2}$ = (001) : (211) = 128° 25′. Die Krystalle sind dick tafelförmig nach 0 $P$ (001) durch Vorwalten dieser Fläche und des Prismas; die Ebene der optischen Axen ist $\infty P \breve{\infty}$ (010). Das $\beta$-benz-p-tolhydroxamsaure Aethyl giebt bei der Spaltung mit Salzsäure Benz-p-tolhydroxamsäure und bei der Spaltung mit Kalilauge $\beta$-Aethylbenzhydroxamsäure. Das *α-benz-p-tolhydroxamsaure Methyl*, $C_6H_5$–C(N–OCO$C_7H_7$)–O$CH_3$, schmilzt bei 108,5°. Die Krystalle gehören nach Messungen von Rinne dem triklinen Systeme an. Das Axenverhältnifs ist: $a : b : c$ = 0,80058 : 1 : 1,07565; die Winkel: $\alpha$ = 86° 8′ 28″; $\beta$ = 99° 9′ 56″; $\gamma$ = 120° 19′ 42″; $A$ = 90° 53′; $B$ = 98° 22′; $C$ = 120° 7′. Beobachtete Formen sind: 0 $P$ (001); $\infty P \breve{\infty}$ (010); $\infty P \bar{\infty}$ (100); ,$P$ ($\bar{1}$11); ,$P \breve{2}$ ($\bar{1}$22); Fundamentalwinkel: $\infty P \bar{\infty} : 0 P$ = (100) : (001) = 98° 22′; $\infty P \bar{\infty} : \infty P \breve{\infty}$ = (100) : (010) = 120° 7′; $\infty P \breve{\infty} : 0 P$ = (010) : (001) = 90° 53′; ,$P : \infty P \bar{\infty}$ = ($\bar{1}$11) : (100) = 119° 23′; ,$P : \infty P \breve{\infty}$ = ($\bar{1}$11) : (010) = 106° 50′; gemessene Winkel: ,$P : 0 P$ = ($\bar{1}$11) : (001)

$= 119^0 38'$; $,P\breve{2} : \infty P\bar{\infty} = (\bar{1}22):(\bar{1}00) = 90^0 47'$; $,P\breve{2} : ,P = (\bar{1}22)$ $:(\bar{1}11) = 151^0 24'$. Die Krystalle sind tafelförmig nach $0\,P\,(001)$. Das $\alpha$-benz-p-tolhydroxamsaure Methyl liefert bei der Spaltung mit Aetzkali $\beta$-Methylbenzhydroxamsäure. Das bei $65^0$ schmelzende *$\beta$-benz-p-tolhydroxamsaure Methyl* krystallisirt nach Untersuchungen von Rinne ebenfalls triklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b = 1{,}4907:1$; die Winkel $\alpha = 104^0\ 25'\ 14''$; $\beta = 113^0\ 49'\ 46''$; $\gamma = 96\ 23'\ 6''$; $A = 108^0\ 52'$; $B = 116^0\ 39'$; $C = 103^0\ 50'$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}$ (100); $0\,P$ (001); $\infty P\breve{\infty}$ (010); $\infty{}'_{,}P\,(1\bar{1}0)$; $\infty P'_{,}\,(110)$; Fundamentalwinkel: $\infty P\bar{\infty} : 0\,P = (100):(001) = 116^0 39'$; $\infty P\bar{\infty}$ $: \infty P\breve{\infty} = (100):(010) = 103^0\ 50'$; $0\,P$; $\infty P\breve{\infty} = (001):(010)$ $= 108^0\ 52'$; $\infty P\bar{\infty} : \infty{}'_{,}P = (\bar{1}00):(\bar{1}10) = 115^0\ 53'$; gemessene Winkel: $\infty P\bar{\infty} : \infty P'_{,} = (\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}0) = 134^0\ 48'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty P'_{,}$ $= (0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) = 149^0\ 5'$; $\infty P\breve{\infty} : \infty{}'_{,}P = (010):(1\bar{1}0) = 140^0\ 18'$; $0\,P : \infty{}'_{,}P = (001):(\bar{1}10) = 89^0\ 45'$. Bei der Spaltung des $\beta$-benz-p-tolhydroxamsauren Methyls mit Kalilauge entsteht $\beta$-Methylbenzhydroxamsäure. Das *$\alpha$-p-tolbenzhydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7$ $-C(N-OCOC_6H_5)-OC_2H_5$, schmilzt bei $62^0$ und krystallisirt nach Messungen von Klautzsch monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b = 1{,}30402:1$; der Winkel: $\beta = 68^0\ 22'\ 40''$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}$ (100); $\infty P\breve{\infty}$ (010); $0\,P$ (001); $\infty P$ (110); Fundamentalwinkel: $\infty P\bar{\infty} : 0\,P = (100):(001) = 111^0\ 37'\ 20''$. $\infty P : \infty P\bar{\infty} = (110):(100) = 129^0\ 31'\ 10''$; gemessene Winkel: $\infty P : \infty P = (1\bar{1}0):(110) = 78^0\ 55'\ 28''$; $\infty P : \infty P\breve{\infty} = (110):(010)$ $= 140^0\ 33'\ 50''$; $\infty P : 0\,P = (110):(001) = 103^0\ 31'\ 20''$. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty P\breve{\infty}$ (010). Das $\alpha$-p-tolbenzhydroxamsaure Aethyl giebt bei der Spaltung mit Kalilauge nicht $\alpha$-, sondern $\beta$-Aethyl-p-tolhydroxamsäure. Auch das *$\beta$-p-tolbenzhydroxamsaure Aethyl*, welches bei 51,5 bis $52^0$ schmilzt und häufig über einander geschichtete, oder fächerartig verwachsene Krystalle bildet, krystallisirt nach Messungen von Klautzsch monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}07664:1:1{,}83639$; der Winkel: $\beta = 83^0\ 50'$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}$ (100); $0\,P$ (001); $P\breve{3}$ (133); $\infty P\,{}^3\!/_2$ (130); Fundamentalwinkel: $\infty P\bar{\infty} : 0\,P = (100)$ $:(001) = 96^0 10'$; $\infty P\bar{\infty} : P\breve{3} = (100):(\bar{1}33) = 77^0 29' 40''$; $0\,P : P\breve{3}$ $= (001):(\bar{1}33) = 116^0\ 10'$; gemessene Winkel: $\infty P\bar{\infty} : \infty P\,\breve{{}^3\!/_2}$ $= (100):(230) = 122^0\ 5'$; $\infty P\,\breve{{}^3\!/_2} : \infty P\,\breve{{}^3\!/_2} = (230):(\bar{2}30) =$ ca. $114^0\ 31'$. Die Krystalle sind tafelförmig nach $0\,P$ (001) und gestreckt in der Richtung der Axe $b$, die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu $\infty P\breve{\infty}$ (010). Das bei $56^0$ schmelzende *$\gamma$-p-tolbenz-*

*hydroxamsaure Aethyl* und das im öligen Zustande schliefslich hinterbleibende p-tolbenzhydroxamsaure Aethyl geben beide bei der Spaltung mit Aetzkali $\beta$-Aethyl-p-tolhydroxamsäure. Das *α-dianishydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7O-C(N-OCOC_7H_7O)-OC_2H_5$, krystallisirt in klaren, bei 94° schmelzenden, in Aether und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol leicht, in Petroläther nicht löslichen Prismen, welche nach Messungen von Rinne dem rhombischen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0,8820:1:0,3920$; Fundamentalwinkel sind: $P:P = (\bar{1}\bar{1}1):(111) = 140^0\ 12'$; $P:P = (111):(\bar{1}11) = 134^0\ 36'$; gemessene Winkel: $\infty P:\infty P = (110):(1\bar{1}0) = 97^0\ 11''$; $\infty P:\infty P = (110):(\bar{1}10) = 82'\ 39''$; $\infty P:P = (110):(111) = 120^0\ 0'$; $P:P = (111):(\bar{1}\bar{1}1) = 118^0\ 9'$. Die Ebene der optischen Axen ist $0P$ (001). Bei der Spaltung des α-dianishydroxamsauren Aethyls mit Kalilauge (1:1) erhält man α-Aethylanishydroxamsäure. Das bei 77° schmelzende *β-dianishydroxamsaure Aethyl* krystallisirt nach Messungen von Rinne triklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0,5971:1:1,2595$; die Winkel: $\alpha = 89^0\ 3'\ 56''$; $\beta = 100^0\ 42'\ 36''$; $\gamma = 128^0\ 45'\ 10''$; $A = 97^0\ 30'$; $B = 103^0\ 1'$; $C = 129^0\ 21'$. Beobachtete Formen sind: $0P$ (001); $\infty\bar{P}\infty$ (100); $\infty\breve{P}\infty$ (010); $P(\bar{1}11)$; $\infty{}'P(110)$; gemessene Winkel: $0P:\infty\bar{P}\infty = (001):(100) = 103^0\ 1'$; $0P:\infty\breve{P}\infty = (001):(010) = 97^0\ 30'$; $\infty\bar{P}\infty:\infty\breve{P}\infty = (100):(010) = 129^0\ 21'$; $,P:\infty\breve{P}\infty = (\bar{1}11):(010) = 92^0\ 9'$; $,P:0P = (\bar{1}11):(001) = 121^0\ 45'$. Das β-dianishydroxamsaure Aethyl giebt bei der Spaltung mit Kalilauge β-Aethylanishydroxamsäure. Von dem *dianishydroxamsauren Methyl*, $C_7H_7O-C(NOCOC_7H_7O)-OCH_3$, krystallisirt die *α-Modification* nach Untersuchungen von Rinne wahrscheinlich rhombisch und schmilzt bei 50 bis 51°. Die *β-Modification* bildet kleine, verfilzte, bei 91° schmelzende Nadeln. Beide Modificationen geben bei der Spaltung mit Kalilauge dieselbe Methylanishydroxamsäure. Das schon von R. Pieper[1]) dargestellte, bei 79° schmelzende *α-anisbenzhydroxamsaure Aethyl*, $C_7H_7O-C(N-OCOC_6H_5)-OC_2H_5$, krystallisirt nach Messungen von Elich triklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:c = 1:0,7234$; die Winkel: $\alpha = 109^0\ 29'\ 20''$; $\beta = 124^0\ 14'$; $\gamma = 62^0\ 23'\ 40''$; $A = 95^0\ 43'$; $B = 119^0\ 14'$; $C = 69^0\ 17'$. Beobachtete Formen sind: $0P$ (001); $\infty\breve{P}\infty$ (010); $\infty\bar{P}\infty$ (100); $,\bar{P},\infty$ $(\bar{1}01)$; verrundet $m\,P,\breve{n}$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,1)$; Fundamentalwinkel: $0P:\infty\breve{P}\infty = (001):(010) = 95^0\ 43'$; $0P:\infty\bar{P}\infty = (001):(100) = 119^0\ 14'$; $\infty\bar{P}\infty:\infty\breve{P}\infty$

[1]) Ann. Chem. 217, 7; JB. f. 1883, S. 726 ff.

$= (100):(0\bar{1}0) = 110^{0}\,43'$; $,P,\bar{\infty} : 0P = (\bar{1}01):(001) = 132^{0}\,58'$. Bei der Spaltung mit Kalilauge giebt das α-anisbenzhydroxamsaure Aethyl β-Aethylanishydroxamsäure. Das *β-anisbenzhydroxamsaure Aethyl* ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Petroläther nicht löslich, schmilzt bei 51° und krystallisirt nach Messungen von Rinne monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0{,}6009 : 1 : 0{,}3302$; der Winkel: $\beta = 89^{0}\,7'\,30''$. Beobachtete Formen sind: $\infty P$ (110); $\infty P\bar{\infty}$ (100); $0P$ (001); $P$ ($\bar{1}11$); $2P$ ($\bar{2}21$); $2P\breve{\infty}$ (021); Fundamentalwinkel: $\infty P : \infty P = (110):(1\bar{1}0) = 118^{0}\,0'$; $\infty P : 0P = (\bar{1}10):(001) = 89^{0}\,15'$; $\infty P\bar{\infty} : P = (\bar{1}00):(\bar{1}11) = 116^{0}\,55'$; gemessene Winkel: $\infty P : \infty P\bar{\infty} = (110):(100) = 148^{0}\,57'\,30''$; $\infty P\bar{\infty} : 0P = (100):(001) = 90^{0}\,56'$; $0P : P = (001):(\bar{1}11) = 146^{0}\,56'$; $0P : 2P = (001):(\bar{2}11) = 127^{0}\,19'$; $P : 2P = (\bar{1}11):(\bar{2}21) = 160^{0}\,22'$. Die Krystalle sind tafelförmig nach $\infty P\bar{\infty}$ (100) und nach der Axe $c$ gestreckt. Das β-anisbenzhydroxamsaure Aethyl liefert bei der Spaltung mit Aetzkali β-Aethylanishydroxamsäure. Das *α-anisbenzhydroxamsaure Methyl*, $C_7H_7O-C(N-OCOC_6H_5)-OCH_3$, schmilzt bei 96° und bildet Blättchen oder Tafeln, welche nach Messungen von Rinne dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}0304 : 1 : 0{,}8644$; der Winkel: $\beta = 85^{0}\,54'\,20''$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}$ (100); $\infty P$ (110); $\infty P\breve{\infty}$ (010); $P\breve{\infty}$ (011); Fundamentalwinkel: $\infty P\bar{\infty} : \infty P = (100):(110) = 134^{0}\,13'$; $P\breve{\infty} : P\breve{\infty} = (011):(0\bar{1}1) = 98^{0}\,28'$; $\infty P\bar{\infty} : P\breve{\infty} = (100):(011) = 93^{0}\,6'$; gemessener Winkel: $P\breve{\infty} : \infty P\breve{\infty} = (011):(010) = 130^{0}\,45'$. Die Krystalle sind dünn tafelförmig nach $\infty P\bar{\infty}$ (100) und spaltbar nach $\infty P\breve{\infty}$ (010). Das bei 89° schmelzende und in Nadeln krystallisirende *β-anisbenzhydroxamsaure Methyl* wurde nicht in mefsbaren Krystallen erhalten. Beide Modificationen geben bei der Spaltung mit Kalilauge die gleiche Methylanishydroxamsäure. — Von den acylirten Hydroxamsäureäthern wurde bis jetzt keiner in verschiedenen Modificationen beobachtet. Das durch Behandeln der Silberverbindung des benzhydroxamsauren Aethyls mit Acetylchlorid gewonnene *Benzäthylacethydroxylamin*, $C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCOCH_3$, bildet prismatische, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, in Wasser und Petroläther unlösliche, bei 55° schmelzende Krystalle und wird durch 12stündiges Kochen mit concentrirtem Barytwasser in benzhydroxamsaures Aethyl und Baryumacetat gespalten. Das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthers dargestellte *Benzäthylcarbäthoxylhydroxylamin*, $C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCO_2C_2H_5$,

erscheint in tafelförmigen, bei 40° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther leicht löslichen Krystallen. Durch Einwirkung von Succinylchlorid auf die Silberverbindung des benzhydroxamsauren Aethyls erhält man *Benzäthylsuccinhydroxylamin*, $[C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCO-, C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCO-]C_2H_4$, in schönen, tafelförmigen, bei 60° schmelzenden Krystallen, die beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser bernsteinsaures Baryum geben. Das durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthers gewonnene *Benzäthylphtalhydroxylamin*, $[C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCO-, C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCO-]C_6H_4$, bildet schöne, prismatische, in Alkohol und Aether lösliche, bei 54° schmelzende Krystalle und wird durch Kalilauge in Phtalsäure und benzhydroxamsaures Aethyl gespalten. Das *Benzäthyl-p-tolhydroxylamin*, $C_6H_5-C(N-OC_2H_5)-OCOC_7H_7$, wurde nur als ölige Flüssigkeit erhalten. Das ebenfalls ein zähflüssiges Oel darstellende *p-Toläthylbenzhydroxylamin*, $C_7H_7-C(N-OC_2H_5)OCOC_6H_5$, spaltet sich mit Kalilauge (1:1) in Benzoësäure und p-tolhydroxamsaures Aethyl. Das durch Einwirkung von p-Toluylchlorid auf die Silberverbindung des p-tolhydroxamsauren Aethyls gewonnene *p-Toläthyltolhydroxylamin*, $C_7H_7=C(N-OC_2H_5)-OCOC_7H_7$, erscheint in Krystallen, die nach Messungen von Kühn dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältniſs ist: $a:b:c = 0{,}6805:1:0{,}7604$. Beobachtete Formen sind: $\infty P$ (110); $P\breve{\infty}$ (011); Fundamentalwinkel: $\infty P:\infty P = (1\bar{1}0):(110) = 111^0\ 32'$; $P\breve{\infty}:P\breve{\infty} = (0\bar{1}1):(011) = 105^0\ 30'$; gemessener Winkel $\infty P:P\breve{\infty} = (110):(011) =$ ca. $109^0\ 17'$. Die Ebene der optischen Axen ist: $\infty P\bar{\infty}$ (100). — Von den triacylirten Hydroxylaminen wurden $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Tribenzhydroxylamin, sowie $\alpha$- und $\beta$-Dibenz-p-tolhydroxylamin untersucht. Von dem *Tribenzhydroxylamin*, $C_6H_5-C(N-OCOC_6H_5)-OCOC_6H_5$, schmilzt die $\alpha$-Modification bei 100°, die $\beta$-Modification bei 141° und die $\gamma$-Modification bei 112°. Das *$\gamma$-Tribenzhydroxylamin* krystallisirt nach Untersuchungen von Rinne monoklin. Das Axenverhältniſs ist: $a:b:c = 0{,}9366:1:1{,}4855$; der Winkel: $\beta = 65^0\ 33'$. Beobachtete Formen sind: $\infty P$ (110); $0P$ (001); $P\bar{\infty}$ ($\bar{1}01$); $P2$ (212); $\frac{1}{2}P$ ($\bar{1}12$); $\frac{1}{2}P\breve{\infty}$ (012); $\infty P\breve{2}$ (120); Fundamentalwinkel: $\infty P\bar{\infty}:\infty P = (\bar{1}00):(1\bar{1}0) = 139^0\ 33'$; $\infty P\bar{\infty}:P\bar{\infty} = (\bar{1}00):(\bar{1}01) = 142^0\ 10'$; $\infty P\bar{\infty}:0P = (\bar{1}00):(001) = 65^0\ 33'$; gemessene Winkel: $\infty P:0P = (\bar{1}10):(001) = 71^0\ 45'$; $\infty P:\frac{1}{2}P = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}2) = 127^0\ 40'$; $0P:\frac{1}{2}P = (001):(\bar{1}\bar{1}2) = 124^0\ 2'$; $P\bar{\infty}:0P = (\bar{1}01):(001) = 103^0\ 21'$; $P\bar{\infty}:P\bar{2} = (\bar{1}01):(\bar{2}12) = 155^0\ 20'$; $P\bar{2}:P\bar{2} = (\bar{2}\bar{1}2):(\bar{2}12) = 130^0\ 37'$; $P\bar{2}:0P$

$= (\bar{2}12):(001) = 102^{0}\,10'$; $^{1}/_{2}P\breve{\infty}:0\,P = (0\bar{1}2):(001) = 145^{0}\,45'$; $\infty\,P\bar{\infty}:\infty P\breve{2} = (\bar{1}00):(1\bar{2}0) =$ ca. $59^{0}\,55^{0}$. Die Ebene der optischen Axen liegt in $\infty\,P\breve{\infty}$ (010); Spaltung ist vorhanden nach $0\,P$ (001) und $\infty P$ (110). Die drei Modificationen des Tribenzhydroxylamins geben bei der Spaltung mit alkoholischem Ammoniak dieselbe Benzhydroxamsäure und bei der Spaltung mit Salzsäure die gleiche Dibenzhydroxamsäure. Das $\gamma$-Tribenzhydroxylamin giebt, ebenso wie die $\alpha$- und $\beta$-Verbindung, beim Destilliren Phenylcyanat und Benzoësäureanhydrid. Werden diese Producte vor ihrer Trennung noch längere Zeit erhitzt, so entsteht bei der darauf folgenden Destillation Benzanilid. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure werden das $\alpha$- und $\gamma$-Tribenzhydroxylamin in $\beta$-Tribenzhydroxylamin übergeführt, welches durch verdünnte Salzsäure nicht verändert, durch concentrirte Salzsäure langsam zersetzt wird. Das $\alpha$- und *$\beta$-Dibenz-p-tolhydroxylamin*, $C_6H_5$ $-C(N-OCOC_6H_5)-OCOC_7H_7$, wurden bei der Einwirkung von p-Toluylchlorid auf in Petroläther vertheiltes dibenzhydroxamsaures Silber neben einander erhalten und theils durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, theils durch fractionirte Krystallisation getrennt. Die $\alpha$-Modification schmilzt bei 131,5°, die $\beta$-Modification bei 104°, doch erscheint es noch zweifelhaft, ob in dieser bei 104° schmelzenden $\beta$-Modification eine krystallographisch einheitliche Verbindung vorliegt, oder ob sie nicht vielleicht aus zwei Modificationen von nahezu gleichem Schmelzpunkte besteht. Die bei 131,5° schmelzende $\alpha$-Modification krystallisirt nach Untersuchungen von Klautzsch monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}4166:1:1{,}13259$; der Winkel: $\beta = 81^{0}\,36'\,35''$. Beobachtete Formen sind: $0\,P$ (001); $\infty P\bar{\infty}$ (100); $\infty P\breve{\infty}$ (010); $\infty\,P$ (110); $-P$ (111); $P$ ($\bar{1}11$); Fundamentalwinkel: $0\,P:P = (001):(\bar{1}11) = 122^{0}\,45'$; $\infty P:P = (\bar{1}10):(\bar{1}11) = 142^{0}\,22'\,45''$; $\infty\,P\breve{\infty}:P = (010):(1\bar{1}1) = 133^{0}\,21'$; gemessene Winkel: $0\,P:\infty P = (001):(110) = 95^{0}\,14'$; $0\,P:\infty P\bar{\infty} = (001):(\bar{1}00) =$ ca. $83^{0}\,24'$; $\infty\,P\bar{\infty}:\infty P = (100):(110) =$ ca. $124^{0}\,53'$; $P:\infty P\bar{\infty} = (\bar{1}11):(100) = 66^{0}\,55'$; $-P:\infty P\bar{\infty} = (111):(100) =$ ca. $121^{0}\,52'$. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu $\infty P\breve{\infty}$ (010). — Von den schliefslich noch untersuchten Aethern der Amidoxime wurde keiner in verschiedenen Modificationen erhalten. Der schon von Tiemann und Krüger[1]) beschriebene *Benzenylamidoxim-Methyläther*, $C_6H_5-C(N-OCH_3)NH_2$, krystallisirt nach Messungen

[1]) Ber. 17, 1689; JB. f. 1884, S. 494 ff.

von Hecht monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 2,717 : 1 : 2,116$; der Winkel: $\beta = 121^\circ 52'$. Beobachtete Formen sind: $c = (001)\, 0P$; $o = (011)\, P\breve{\infty}$; $p = (211)\, 2P\bar{2}$; $m = (110) \infty P$; gemessene Winkel: $o:o = (011):(0\bar{1}1) = 121^\circ 48'$; $p:p = (\bar{2}11) : (\bar{2}\bar{1}1) = 106^\circ 48'$; $o:p = (011):(21\bar{1}) = 48^\circ 29'$; $o:p = (011) : (\bar{2}11) = 42^\circ 13'$; $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 133^\circ 8'$; $m:p = (110) : (21\bar{1}) = 22^\circ 51'$; $m:o = (\bar{1}10):(011) = 45^\circ 47'$; $m:c = (110) : (001) = 77^\circ 24'$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $c\,(001)$. Der durch Einwirkung von Natriumpropylat und Jodalkyl auf Benzenylamidoxim gewonnene *Benzenylamidoxim-Propyläther*, $C_6H_5-C(N-OC_3H_7)NH_2$, schmilzt bei 27° und krystallisirt nach Messungen von Hecht monoklin. Beobachtete Formen sind: $b = (010)\, \infty P\breve{\infty}$; $c = (001)\, 0P$; $m = (110)\, \infty P$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(110) = 56^\circ 53'$; $m:c = (110):(001) = 69^\circ 44'$. Die farblosen Krystalle sind entweder nach $b$ tafelförmig oder nach der Klinoaxe gestreckt. Der schon von Schubart[1]) beschriebene *p-Tolenylamidoxim-Aethyläther*, $C_7H_7-C(N-OC_2H_5)NH_2$, schmilzt bei 61,5° und krystallisirt nach Messungen von Klautzsch monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0,539 : 1 : 0,272$; der Winkel: $\beta = 69^\circ$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\breve{\infty}\,(010)$; $P\breve{\infty}\,(011)$; $\infty P\,(110)$; Fundamentalwinkel: $\infty P : \infty P\breve{\infty} = (110):(010) = 116^\circ 42'$; $P\breve{\infty} : \infty P\breve{\infty} = (011):(010) = 104^\circ 14'$. Die Krystalle sind tafelförmig nach $\infty P\breve{\infty}\,(010)$; die Ebene der optischen Axen liegt in $\infty P\breve{\infty}\,(010)$; eine vollkommene Spaltbarkeit ist vorhanden nach $\infty P\breve{\infty}\,(010)$. Der ebenfalls schon von Schubart (l. c.) beschriebene *p-Tolenylamidoxim-Methyläther*, $C_7H_7-C(N-OCH_3)NH_2$, wird aus Aether-Petroläther krystallisirt in kleinen, gelblich weifsen, seideglänzenden Nadeln, auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösungen in 2 bis 3 cm langen, prismatisch ausgebildeten Krystallen erhalten und schmilzt bei 85°. Nach Untersuchungen von Kühn scheinen die Krystalle dem monoklinen Systeme anzugehören. Beobachtete Formen sind: $\infty P\,(110)$; $\infty P\bar{\infty}\,(100)$; gemessener Winkel: $\infty P : \infty P\bar{\infty} = (110) : (100) \doteq$ annähernd 112°. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty P\breve{\infty}\,(010)$. Der schon von Miller[2]) beschriebene *Anisenylamidoxim-Aethyläther*, $C_7H_7O-C(N-OC_2H_5)NH_2$, schmilzt bei 51° und krystallisirt nach Untersuchungen von Elich monoklin. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0,8080 : 1 : 0,9357$; der Winkel $\beta = 86^\circ 8' 43''$. Beobachtete Formen sind: $\infty P\bar{\infty}\,(100)$; $\infty P\,(110)$; $P\breve{\infty}\,(011)$; Funda-

[1]) Ber. 19, 1487; JB. f. 1886, S. 1102 ff. — [2]) Ber. 22, 2792; JB. f. 1889, S. 1219 ff.

mentalwinkel: $\infty P : \infty P = (110):(1\bar{1}0) = 102^{0}\ 15'$; $\infty P \bar{\infty} : P \breve{\infty} = (100):(011) = 92^{0}\ 49'$; $P \breve{\infty} : P \breve{\infty} = (011):(0\bar{1}1) = 93^{0}\ 56'$; gemessene Winkel: $\infty P : \infty P = (110):(\bar{1}10) = 78^{0}$; $\infty P \bar{\infty} : \infty P = (100):(110) = 141^{0}$; $\infty P : P \breve{\infty} = (110):(011) =$ ca. $117^{0}\ 15'$. Die Krystalle sind in der Richtung der Axe *c* gestreckt; die Ebene der optischen Axe ist $\infty P \breve{\infty}$ (010). — Die Ergebnisse der hier mitgetheilten Untersuchung lassen sich dahin zusammenfassen, dafs das Vorkommen polymorpher Modificationen bei den Alkylhydroxamsäuren, Dihydroxamsäureäthern und triacylirten Hydroxylaminen so vielfach nachgewiesen ist, dafs man Polymorphie als eine allgemeine Eigenschaft dieser Verbindungen ansehen kann. Dagegen ist das Bestehen polymorpher Modificationen für die Hydroxamsäuren, die Aether der Hydroxamsäuren und die Dihydroxamsäuren, welchen Gruppen sich noch die Amidoxime und Amidoximäther anschliefsen, sehr unwahrscheinlich gemacht. Die acylirten Hydroxamsäureäther und die Alkylhydroxamsäureäther sind nicht in mehreren Modificationen beobachtet, obwohl das Vorkommen solcher bei ihnen nicht aufser dem Bereich der Möglichkeit liegen könnte. Bezüglich der Anzahl der polymorphen Modificationen steht es für das Tribenzhydroxylamin und das Benzanisbenzhydroxylamin zweifellos fest, dafs sie in drei Modificationen existiren. Ob auch das dibenzhydroxamsaure Propyl und das p-tolbenzhydroxamsaure Aethyl in mehr als zwei Modificationen existiren, bedarf noch einer näheren Untersuchung. Was den Zusammenhang zwischen den Modificationen verschiedener polymorpher Verbindungen anlangt, so mufs auf die im Original befindliche Tabelle verwiesen werden, in welcher die Bildungsweisen und die Spaltungsproducte der $\alpha$- und $\beta$-Modificationen der Dihydroxamsäureäther zusammengestellt sind. Auch die Zusammenstellung der Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung der hier beschriebenen Körper ist im Original nachzusehen. In den die Structurformeln der Hydroxamsäuren im Allgemeinen und Versuche, die Namen der polymorphen Modificationen der nämlichen Verbindungen zu erklären, behandelnden Schlufsbetrachtungen bemerkt Verfasser endlich, dafs es ihm doch nicht ganz aussichtslos erscheine, die Verschiedenheit der polymorphen Hydroxamsäurederivate auf Structurverschiedenheiten zurückzuführen. *Wt.*

A. Hantzsch. Ueber Oxyurethan und einige Reactionen der Benzhydroxamsäure [1]). — Kohlensäureäther verwandelt sich beim

---

[1]) Ber. 27, 1254—1257.

Schütteln mit 1 Mol. Hydroxylamin und 2 Mol. Natron in wässeriger Lösung nur langsam und unter gleichzeitig erfolgender theilweiser Verseifung zu Carbonat in *Oxyurethan.* Vollständiger gelingt die Umwandlung in alkoholischer Lösung, indem man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Hydroxylamin mit 2 Mol. Natriumäthylat versetzt, vom Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat mit 1 Mol. Kohlensäureäther behandelt. Am leichtesten erhält man aber das Oxyurethan aus Chlorkohlensäureäther, indem man denselben in eine mit Soda übersättigte, concentrirte Hydroxylaminlösung in kleinen Portionen einträgt, die Lösung mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure ansäuert und mit Aether extrahirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende *Oxyurethan*, $C_3H_7NO_3$, ist eine farb- und geruchlose, bis jetzt auch in einem Kältegemisch nicht zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelviolette Färbung, gegen Säuren ist es beständiger, als die eigentlichen Hydroxamsäuren, und Fehling'sche Lösung reducirt es erst nach anhaltendem Kochen und Eindampfen mit Salzsäure. Hieran anschliefsend berichtete Verfasser noch über einige Versuche, um Hydroxamsäuren, $\begin{matrix} R.C.OH \\ \| \\ N.OH \end{matrix}$, intramolekular zu anhydrisiren, d. i. in Verbindungen von der Formel $\begin{matrix} R.C \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!O$ überzuführen. Aus Oxyurethan wurde durch längeres Erwärmen desselben mit Phosphorpentachlorid und Eingiefsen des Reactionsproductes in Eiswasser ein gelbliches, bei längerer Berührung mit dem Wasser wieder verschwindendes Oel erhalten, welches wahrscheinlich aber nicht die gesuchte anhydridähnliche Verbindung, sondern die Verbindung $C_2H_5O-CNOH-Cl$ darstellt. Bei den weiteren mit Benzhydroxamsäure angestellten Versuchen fand Verfasser, dafs das durch Digestion von Benzhydroxamsäure mit Acetylchlorid oder auch mit Essigsäureanhydrid entstehende *Benzhydroxamsäureacetat*, $C_6H_5-C(OH)=N-O-COCH_3$, welches durch Kalilauge glatt zu Benzhydroxamsäure verseift wird, durch Kaliumcarbonat unter Bildung von *Diphenylharnstoff* zersetzt wird. Diese Reaction tritt bei der freien Benzhydroxamsäure selbst beim Kochen mit Pottasche nicht ein, sie läfst sich also wohl nur so erklären, dafs das Benzhydroxamsäureacetat in der That durch Alkalicarbonate zuzuerst intramolekular Essigsäure abspaltet, und dafs hierdurch wirklich die oben gesuchte Verbindung $C_6H_5-C{=\!=}N$ entsteht.
$\quad\quad\quad\quad\diagdown O \diagup$

Letztere erfährt dann gewissermafsen eine Beckmann'sche Umlagerung, indem das Kohlenstoffradical vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandert, und der letztere seine Bindung an Sauerstoff völlig preisgiebt, wobei Phenylisocyanat bezw. dessen Umsetzungsproduct mit Wasser, Diphenylharnstoff, entsteht. *Wt.*

W. Lossen. Eine Reaction der Dihydroxamsäuren [1]. — Im Hinblick auf die Mittheilung von A. Hantzsch [2], dafs Benzacethydroxamsäure durch Kalilauge in Benzhydroxamsäure und Essigsäure, dagegen durch Erwärmen mit Pottaschelösung unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt wird, wies Lossen darauf hin, dafs nach seinen und seiner Schüler Untersuchungen schon vor circa 20 Jahren festgestellt worden ist: 1. dafs eine Dihydroxamsäure durch Alkali im Ueberschufs in Monohydroxamsäure und Carbonsäure zerfällt, 2. dafs aber beim Stehen oder Erwärmen einer Lösung eines neutralen Alkalisalzes einer Dihydroxamsäure der Dialkylharnstoff, welcher der entstehenden Monohydroxamsäure entspricht, sowie Carbonsäure und Kohlensäure entstehen, und 3. dafs eine Lösung von Dibenzhydroxamsäure in Natriumcarbonatlösung bei längerem Stehen unter Bildung von Diphenylharnstoff [3] zersetzt wird. *Wt.*

A. F. Hollemann. Bemerkung über die Oxydation von Amidoximen [4]. — Ferricyankalium verwandelt das Benzenylamidoxim in alkalischer Lösung unter gleichzeitiger Ammoniakentwickelung in Benzonitril, eine Reaction, die an die von Liebig beobachtete Bildung von Valeronitril aus Leucin erinnert. *Dd.*

Eug. Bamberger. Zur Kenntnifs des Benzenylamidoxims [5]. — Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzenylamidoxim entstand nicht das gesuchte Benzenylamidrazon, sondern vielmehr *Phenylformazyl* und *symmetrisches Benzoylphenylhydrazin*. Die Entstehung des Phenylformazyls erklärt sich so, dafs das Phenylhydrazin nicht nur die Oximidogruppe, sondern auch die Amidogruppe des Benzenylamidoxims ersetzt, und das gebildete Hydrazonhydrazid durch Oxydation in Phenylformazyl übergeführt wird. Bei der Bildung des Benzoylphenylhydrazins wird die Oximidogruppe durch den Phenylhydrazinrest und die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt; es entsteht so primär ein Körper, welcher dem Benzoylphenylhydrazin tautomer ist und sich in dieses umlagert. Zur Darstellung beider Verbindungen wurden 6 g

---

[1]) Ber. 27, 1481. — [2]) Daselbst, S. 1256; siehe das vorangehende Referat. — [3]) Ann. Chem. 175, 268, 269, 279, 319. — [4]) Maandbl. natuurw. 19, 44—45. — [5]) Ber. 27, 160—163.

Benzenylamidoxim mit 40 g zehnprocentiger Essigsäure und 6 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Die Abscheidung des *Phenylformazyls* beginnt sofort und ist nach 30 bis 40 Minuten beendet. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt und an seinen Eigenschaften als die gedachte Verbindung erkannt. Es bildet violettbraune Blättchen von intensiv grünem Bronzeglanz, welche bei 174 bis 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_5 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N:NC_6H_5}{\diagdown N-NH.C_6H_5}$ besitzen. Das Filtrat vom Phenylformazyl wird noch eine Stunde erhitzt und dann erkalten lassen. Hierbei scheidet sich das *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5 . CO . NH -NHC_6H_5$, als bald erstarrendes Oel ab, welches auf Thonplatten abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Atlasglänzende, flache Nadeln, welche sich mit symmetrischem Benzoylphenylhydrazin, dargestellt aus Phenylhydrazin und Benzoylchlorid, als identisch erwiesen. *Kp.*

H. v. Pechmann. Ueber Eigenschaften und Spaltung isomerer Amidine [1]). — Verfasser erhielt das *Benzenylphenylamid-p-tolylimidin*, $C_6H_5C-NHC_6H_5=NC_7H_7$, durch Erhitzen von scharf getrocknetem, gepulvertem Benz-p-toluid (10 Thle.) mit Phosphorpentachlorid (10 Thle.) im Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung, Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Vacuum, Lösen des Rückstandes in niedrig siedendem Ligroin, Erwärmen der Lösung mit Anilin (9 bis 10 Thle.), Abdestilliren des überschüssigen Anilins, Lösen des mit verdünnter, kalter Salzsäure ausgewaschenen getrockneten Rückstandes durch Kochen mit 30 Thln. Wasser und $^1/_2$ Thl. concentrirter Schwefelsäure, Ausfällen des Amidins aus dem Filtrat mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 133° schmelzenden Nadeln. Das *salzsaure* Salz krystallisirt in farblosen, auch in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Das in analoger Weise aus Benzanilid (10 Thle.), Phosphorpentachlorid (11 Thle.) und p-Toluidin (10 bis 11 Thle.) dargestellte *Benzenyl-p-tolylamidphenylimidin*, $C_6H_5C-NHC_7H_7=NC_6H_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bei 128° schmelzenden Nadeln. Das *salzsaure Salz* bildet farblose Prismen. Diese beiden Amidine, welche im Uebrigen zum Verwechseln ähnlich sind, unterscheiden sich nur durch ihre um 5° differirenden Schmelzpunkte. Daraus folgt aber unzweifelhaft, dafs sie verschieden, d. h. isomer sind, obwohl sie sich in

---

[1]) Ber. 27, 1699—1702.

chemischer Beziehung, nämlich bei der Spaltung durch Säuren völlig gleich verhalten und beide dabei die gleichen Spaltungsproducte, nämlich Benzanilid, Benztoluid, Anilin und Toluidin liefern. *Wt.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. I. Abhandlung [1]). — Entsprechend den Säureamiden bezeichnete Verfasser die Körper von der Formel R–CONHNH$_2$ als *Säurehydrazide* und entsprechend den Säurehalogeniden die früher als Azoimide benannten Körper von der Formel R–CO–N$_3$ als *Säureazide.* Im Uebrigen wird die schon früher für die Derivate des Diamids aufgestellte Nomenclatur [2]) auch weiter von ihm beibehalten. Nach seinen Untersuchungen entstehen die *primären Säurehydrazide* R–CONHNH$_2$ bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Säureester, wobei die Oxalkylgruppe durch den Hydrazinrest NHNH$_2$ ersetzt wird. Diese Regel gilt für die ein- und zweibasischen Säuren der fetten und aromatischen Reihe. Bei den zweibasischen Säureestern werden bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat stets zwei Hydrazinreste an Stelle der Oxalkylgruppen eingeführt. Die Anhydride oder Imide zweibasischer Säuren verhalten sich gegen Hydrazinhydrat derart, daſs gleiche Moleküle der Substanzen auf einander einwirken. Läſst man an Stelle der Säureester die Säureamide, Säurechloride und Säureazide, bei mehrbasischen Säuren auch die Säureanhydride mit Hydrazinhydrat in Reaction treten, so vollzieht sich die Reaction in allen Fällen unter Bildung derselben Acidylhydrazide. Dieselben Regeln gelten im Allgemeinen auch für die Bildung der Sulfohydrazide R–SO$_2$NHNH$_2$ und R–SONHNH$_2$. Bei der Einwirkung der Säureester auf Hydrazinhydrat ist es angezeigt, den Säureester stets in das Hydrazinhydrat allmählich einzutragen, und letzteres auch in kleinem Ueberschusse anzuwenden, denn wenn Säureester im Ueberschuſs vorhanden ist, so entsteht aus dem zunächst gebildeten primären Acidylhydrazid, indem dasselbe seinerseits wieder auf den Säureester unter Alkoholabspaltung einwirkt, ein secundäres, symmetrisches Bisacidylhydrazin R–CO–NH–NH–CO–R, und repräsentirt diese letztere Reaction die allgemein gültige Bildungsweise für die *symmetrischen*, *secundären Bisacidylhydrazine* der organischen Carbon- und Sulfosäuren. Die primären Säurehydrazide sind gut krystallisirende, farblose, in Wasser und in Alkohol zum Theil schon in der Kälte, stets aber

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 275—294. — [2]) Daselbst [2] **44**, 96; JB. f. 1891, S. 1020 f.

in der Wärme lösliche Körper. In Aether, Benzol und Chloroform sind die meisten so gut wie unlöslich. Die primären Säurehydrazide besitzen stark reducirende Eigenschaften, sie reduciren Fehling'sche Lösung und namentlich ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Sie lösen sich in Mineralsäuren und Essigsäure, ebenso auch in verdünnten Säuren, sehr leicht auf. Durch Eisessig werden sie nicht zersetzt, und von concentrirter Salzsäure werden nur wenige, namentlich fette primäre Säurehydrazide, in der Kälte leicht gespalten. Viele lassen sich auch aus heifser, verdünnter Schwefelsäure 1:10 unzersetzt umkrystallisiren. Von Alkalien werden die primären Säurehydrazide, namentlich diejenigen der Fettsäuren, leicht angegriffen; im Allgemeinen sind sie aber gegen alkalische Zersetzungsmittel fast noch beständiger, als gegen saure. Der Nachweis der Abspaltung der geringsten Menge von Hydrazin gelingt in der Weise, dafs man die auf ihre Zersetzlichkeit zu prüfende, saure oder alkalische Lösung mit Benzaldehyd schüttelt und die Bildung von *gelbem Benzalazin* beobachtet; denn die Condensationsproducte von primären Säurehydraziden mit Aldehyden sind nicht gefärbt. Man krystallisirt das erhaltene Condensationsproduct aus Alkohol um und beobachtet seinen Schmelzp. 93°. Die Säurehydrazide sind deutlich ausgesprochene Basen, sie verbinden sich mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden, meist ganz beständigen Salzen. Gewöhnlich wird nur 1 Mol. von einer einbasischen Säure, oft werden aber auch 2 Mol. zur Salzbildung verbraucht. Auch mit Halogenverbindungen der Edelmetalle geben die Säurehydrazide Doppelsalze, jedoch tritt stets in Folge der reducirenden Kraft des Hydrazins eine niedrigere Oxydationsstufe des Metalls in die Verbindung ein. Ein Wasserstoffatom in dem Hydrazinrest der primären Säurehydrazide (vermuthlich der Wasserstoff der Imidogruppe) kann durch Alkalimetalle oder Silber, wahrscheinlich auch durch andere Schwermetalle ersetzt werden. Die Natriumsalze erhält man z. B. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die in heifsem Xylol gelösten Hydrazide oder von Natriumalkoholat auf ihre alkoholische Lösung. Die Alkalimetallsalze der Säurehydrazide sind mehr oder weniger hygroskopische, krystallinische, farblose oder gelblich gefärbte Substanzen. Auch durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird ein Wasserstoffatom der primären Hydrazingruppe in den primären Säurehydraziden durch Acetyl leicht substituirt. Die primären Säurehydrazide entstehen auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf durch Säureradicale substituirte Glycolsäureester, wobei diese in Glycol-

hydrazid und das Hydrazid des betreffenden Säureradicals zerfallen. Aus dem Glycolhydrazid entsteht beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak das interessante *Hydraziglycolid*. Alkylsubstituirte Glycolsäureester verhalten sich gegen Hydrazinhydrat wie gewöhnliche Säureester. Die *symmetrischen*, *secundären Hydrazide* können aufser durch die beschriebene Synthese aus Säureestern und primären Säurehydraziden auch noch durch Einwirkung von Jod auf primäre Säurehydrazide und ferner durch anhaltendes Erhitzen der primären Säurehydrazide über ihren Schmelzpunkt erhalten werden. Auch die primären Hydrazide zweibasischer Säuren erleiden unter Hydrazinabspaltung bei verschiedenen Reactionen Umwandlung in secundäre Verbindungen. Die zweibasischen primären Säurehydrazide zeichnen sich vor den einbasischen dadurch aus, dafs auch durch Einwirkung salpetriger Säure aus ihnen, wahrscheinlich durch Oxydation secundäre, unsymmetrische Hydrazine entstehen. Die *secundären symmetrischen Hydrazide* sind farblose, unansehnlich krystallisirende, sehr hoch schmelzende Körper von schwach basischen Eigenschaften. Sie bilden mit Mineralsäuren keine beständigen Salze mehr. Ein Wasserstoffatom kann ziemlich schwierig durch Alkalimetalle vertreten werden. Essigsäureanhydrid scheint nicht substituirend einwirken zu können. Die Verbindungen sind in kaltem Wasser kaum, in heifsem schwierig, in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol reichlicher, in Aether, Chloroform, Benzol so gut wie nicht löslich. Am besten werden sie aus heifsem Eisessig umkrystallisirt. Gegen Mineralsäuren und Alkalien sind die secundären, symmetrischen Hydrazide noch beständiger als die primären Verbindungen; sie lösen sich sogar unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure auf und werden durch Wasser aus allen concentrirten, sauren Lösungsmitteln unverändert wieder ausgefällt. Alle primären Säurehydrazide vereinigen sich mit Aldehyden und Ketokörpern zu gut krystallisirenden, in Wasser meist unlöslichen Verbindungen. Für sämmtliche Aldehyde und die Monoketone der Fettreihe gilt die Regel, dafs sie sich mit primären Säurehydraziden in wässeriger Lösung schon in der Kälte zu farblosen Condensationsproducten vereinigen. Die aromatischen Monoketone müssen mit den primären Säurehydraziden häufig erst erwärmt werden, ehe sie zur Reaction gelangen. Die Diketone reagiren in der Weise, dafs beide Ketosauerstoffatome in der Hitze ziemlich schwierig mit 2 Mol. Säurehydrazid in Reaction treten. Die $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Ketonsäureester vereinigen sich ebenfalls äquimolekular mit den primären Säurehydraziden beim

Erwärmen mehr oder weniger leicht. Die Ueberführung der Condensationsproducte von $\beta$-Ketonsäureestern mit primären Säurehydraziden in ein Pyrazolinderivat gelang auf keine Weise. Beim Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt zersetzen sie sich unter Bildung von secundären, symmetrischen Säurehydraziden. Alle Condensationsproducte von primären Säurehydraziden mit Aldehyden oder Ketokörpern spalten sich unter der Einwirkung von verdünnten Säuren oder Alkalien in der Wärme leicht unter Wasseraufnahme in ihre Componenten. Bei der Reduction der Condensationsproducte von primären Säurehydraziden mit Aldehyden zerfallen die Verbindungen, aber nur in saurer Lösung, in das betreffende Säureamid und das Amin des Aldehydradicals. Die secundären symmetrischen Hydrazide vereinigen sich nicht mehr mit Aldehyden oder Ketokörpern. — Durch salpetrige Säure werden die primären Säurehydrazide $RCONHNH_2$ spontan in *Säureazide* $RCON_3$ verwandelt, indem das zunächst entstehende Nitrosamin unter Wasserabspaltung in den Ester der Stickstoffwasserstoffsäure übergeht. Die Säureazide entstehen ferner ganz allgemein durch Einwirkung von kalter, concentrirter Salpetersäure auf die Säurehydrazide. Für die Darstellung der Benzazide kommen zwei Methoden in Betracht: 1. man löst das Hydrazid in Eiswasser, setzt 1 Mol. Nitrit und dann Essigsäure zu, worauf sich die unlösliche Verbindung ausscheidet, und 2. man läfst auf das betreffende Hydrazid Diazobenzolsulfat in wässeriger Lösung einwirken, wobei fast glatt das betreffende Azid und daneben Anilinsulfat entsteht. Das *Benzazid* und die Azide der substituirten Benzoësäuren sind in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösliche, niedrig schmelzende Verbindungen von dem stechenden, zum Theil zu Thränen reizenden Geruch der Halogenbenzole. Sie sind giftig. Beim Erhitzen verpuffen sie mehr oder weniger heftig, jedoch erst bei Temperaturen, welche beträchtlich über ihrem Schmelzpunkte liegen. Sie besitzen keine ausgeprägte saure oder basische Natur. In verdünnten Säuren und Alkalien lösen sie sich in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen damit zerfallen sie in Stickstoffwasserstoff resp. Stickstoffalkali und die betreffende Säure. Durch Reduction der Säureester des Azoimids gelingt es auf keine Weise, zu einer Verbindung des noch hypothetischen Triimids $N_3H_3$ zu gelangen. Das Azid wird entweder gar nicht angegriffen, oder höchstens unter dem Einflusse der Säure oder des Alkalis in dem oben angegebenen Sinne gespalten, wobei gleichzeitig bei Gegenwart von Alkohol Esterificirung, bei Gegenwart von Ammoniak Amidirung des abgetrennten

organischen Säureradicals eintritt. Falls aber die reducirende Wirkung des zugesetzten Mittels sich wirklich auf die Verbindung erstreckt, so werden zwei verschiedene Reactionen beobachtet. Einmal wird die Verbindung in Stickstoff und das betreffende Säureamid gespalten, oder es vereinigen sich bei energischer Reduction der Azide in alkalischer Lösung 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Stickstoff zu einem secundären, symmetrischen Säurehydrazin. Auch das *Diazobenzolimid* läfst sich durch Reduction in alkalischer Lösung wenigstens zum Theil in Hydrazobenzol und Stickstoff überführen. Durch Wasser werden die Azide in substituirte Harnstoffe übergeführt, welche sämmtlich in Wasser schwer lösliche, gut krystallisirende, farblose Verbindungen darstellen. Dementsprechend liefern alle Azide beim Erwärmen mit Alkohol glatt Phenylurethane und Stickstoff. Kocht man eine Lösung mit wässerigem Alkohol, so bilden sich Harnstoff und Urethan neben einander. Letzteres kann von dem Harnstoff leicht durch Wasserdampf getrennt werden. Brom setzt sich mit Benzoylazid beim Kochen mit Chloroformlösung in Carbanildibromid und Stickstoff um. Auch durch ätherische Salzsäure können einige Säureazide unter Stickstoffentwickelung in carbanilartige Körper umgewandelt werden. Jod wirkt auf Benzazid nicht ein, greift aber Hippurazid unter Umlagerung an. Starke wässerige Säuren zerlegen die Säureazide wesentlich in normaler Weise. Wässerige Alkalien oder Ammoniak, auch ätherisches oder alkoholisches Ammoniak verseifen die Säureazide stets in normaler Weise. Auch Anilin kann in normaler Weise verseifend auf Säureazide einwirken. Aehnlich wie Anilin wirken auch Hydrazine auf die Azide ein. Säurehydrazide wirken aber, wenn sie in Acetonlösung mit Säureaziden gekocht werden, stets unter Umlagerung und Stickstoffentwickelung ein. Durch das Aceton wird zunächst die freie Amidogruppe des Hydrazids geschützt; man kann daher auch die Condensationsproducte von Säurehydrazid und Aceton mit dem Säureazid in ätherischer Lösung kochen. Noch sehr viele andere Körper wirken auf Säureazide, wenigstens auf Hippurazid unter Stickstoffentwickelung ein, so Aldehyde, Säureamide, Säureester, Säureanhydride. Wahrscheinlich tritt in allen diesen Fällen ebenfalls Umlagerung ein. Die primären Hydrazide der gesättigten, zweibasischen Säuren scheinen mit salpetriger Säure in der Regel keine oder nur vorübergehend Azide bilden zu können. Die salpetrige Säure greift sofort unter energischer Stickstoffentwickelung an, und es entstehen wahrscheinlich secundäre, symmetrische Hydrazide. Festgestellt ist bis jetzt nur,

dafs Oxalhydrazid, Succinhydrazid, Malonhydrazid bei dem Behandeln mit Nitrit und Essigsäure keine greifbaren Azide liefern. Eine Ausnahme macht Fumarhydrazid, welches mit salpetriger Säure das furchtbar explosive *Fumarazid* bildet. Ebenso liefert das Carbohydrazid das schon spontan explodirende, schwer krystallisirende *Carbazid* $CO<{N_3 \atop N_3}$, das Stickstoffkohlenoxyd. *Wt.*

Th. Curtius. Hydrazide und Azide organischer Säuren. II. Abhandlung. G. Struve. Ueber Benzhydrazid[1]). — Die Darstellung des von Curtius[2]) schon früher aus Benzoylglycolsäureester und Hydrazinhydrat gewonnenen *Benzhydrazids*, $C_6H_5CONHNH_2$, geschah einmal aus Benzoësäureäther, ferner aus Benzamid, Benzoylchlorid und aus Benzazid. Für seine Darstellung aus Benzoësäureäther wird die auf $1^1/_2$ Mol. desselben berechnete Menge Hydrazinhydrat in ein Kölbchen gebracht, die auf 1 Mol. Hydrazinhydrat berechnete Menge Benzoësäureäther langsam zugetropft, die Masse einige Stunden am Rückflufskühler erwärmt und das beim Erkalten sich ausscheidende Benzhydrazid mehrere Male mit Alkohol und schliefslich mit Aether ausgewaschen. Zur Darstellung des Benzhydrazids aus Benzamid kocht man äquimolekulare Mengen Benzamid und Hydrazinhydrat mit 3 Thln. Wasser, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Für seine Gewinnung aus Benzoylchlorid läfst man eine ätherische Benzoylchloridlösung auf 2 Mol. Hydrazinhydrat einwirken, und um dasselbe endlich aus Benzazid zu erhalten, erwärmt man Stickstoffbenzoyl mit 2 Mol. Hydrazinhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade. Zur Reinigung wird das so dargestellte *Benzhydrazid* $C_6H_5CONHNH_2$, aus Wasser umkrystallisirt und dadurch in silberglänzenden, farblosen, bei 112,5° schmelzenden, in Alkohol und Wasser in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht, in Aether, Chloroform und Benzol schwieriger löslichen Tafeln erhalten. Es reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, ferner Platinchlorid zu Platinchlorür, wobei es mit letzterem ein Doppelsalz bildet. Durch verdünnte Säuren wird es sehr langsam in seine Componenten zerlegt, gegen Alkalien ist es noch beständiger. Aus heifsem Eisessig und verdünnter Schwefelsäure läfst es sich unzersetzt umkrystallisiren. Beim Kochen in Schwefelkohlenstoff verändert es sich nicht. Beim schnellen Erhitzen siedet es fast unzersetzt, dagegen wird es beim

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 295—310. — [2]) Ber. 23, 3023; JB. f. 1890, S. 1097 ff.

längeren Erhitzen auf 180° allmählich unter Gasentwickelung und Bildung von Dibenzoylhydrazin zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_5CONHNH_2.HCl$, durch Behandeln des Benzhydrazids in ätherisch alkoholischer Lösung mit ätherischer Salzsäure dargestellt, bildet kleine, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gegen 185° unter Gasentwickelung schmelzende Täfelchen. Das *Platinchlorürdoppelsalz*, $PtCl_2(C_6H_5CONHNH_2.HCl)_2$, scheidet sich als gelblich weifser, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag ab; beim Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Das *Natriumbenzhydrazid*, $C_6H_5CONNaNH_2$ (?), wird einmal durch Kochen von Benzhydrazid in Xylollösung mit der berechneten Menge Natrium und ferner auch durch Behandeln des Benzhydrazids in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium in alkoholisch ätherischer Lösung in luftbeständigen, in Wasser und warmem Alkohol leicht löslichen Täfelchen gewonnen. Das durch Behandeln von Benzhydrazid mit Essigsäureanhydrid dargestellte *Acetylbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CON_2HCOCH_3$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden, bei 170° schmelzenden, in Chloroform und Aether schwer, in Wasser und Alkohol in der Kälte mäfsig, in der Hitze leicht löslichen Blättern. Das schon früher von Curtius[1] beschriebene *symmetrische Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5CO NH-NHCOC_6H_5$, bildet sich einmal beim Erhitzen von Benzhydrazid auf 180° bis zum Aufhören der Gasentwickelung, ferner beim 24 stündigen Kochen von Benzhydrazid in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Benzoësäureester und endlich auch bei der Einwirkung von Jod oder Quecksilberoxyd auf Benzhydrazid in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Eisessig in sehr kleinen, seideglänzenden, bei 233° schmelzenden, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast nicht, in heifsem Wasser schwer, in heifsem Alkohol etwas weniger löslichen Nadeln. Es verhält sich wie eine ganz schwache Säure, besitzt nur ganz schwach reducirende Eigenschaften, ist in verdünnten kalten Mineralsäuren wenig löslich und wird durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in 2 Mol. Hydrazinsulfat gespalten. Die Verbindungen des Benzhydrazids mit Aldehyden bilden sich schon beim Schütteln desselben mit dem betreffenden Aldehyd in wässeriger Lösung in der Kälte und zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Dagegen lösen sich alle leicht in Alkohol, ein Theil auch in Aether.

---

[1]) Ber. 23, 3029; JB. f. 1890, S. 1097 ff.

In verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich; beim Kochen mit denselben zerfallen sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten, während sie beim Kochen in wässeriger Lösung nicht angegriffen werden. Das *Benzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CH = N-NHCOC_6H_5$, bildet farblose, bei 202° schmelzende Nadeln, wird durch alkalische Reductionsmittel, Natriumamalgam oder metallisches Natrium in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen, dagegen durch Zinkstaub und Eisessig in Benzamid und Benzylamin übergeführt. Das *o-Oxybenzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-CH=N-NHCOC_6H_{5[1]}, -OH_{[2]})$ krystallisirt in gelblich weifsen, bei 182° schmelzenden Nadeln. Das *m-Nitrobenzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-CH=N-NHCOC_6H_{5[1]}, -NO_{2[3]})$, bildet wohlausgebildete, am Licht sich allmählich röthlich färbende, bei 192° schmelzende Prismen. Das *p-Oxybenzalbenzoylhydrazin* $C_6H_4(-CH=N-NHCOC_6H_{5[1]}, -OH_{[4]})$, erscheint in zu feinen Büscheln vereinigten, farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln. Das *Cinnamylidenbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CONHN=CH-CH=CHC_6H_5$, stellt farblose, bei 193° schmelzende Krystallnädelchen dar. Das *Propylidenbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CONHN=CHCH_2CH_3$, wird in gut ausgebildeten farblosen, bei 117° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslichen Krystallprismen erhalten. Durch Kochen mit einer concentrirten Traubenzuckerlösung wird das Benzhydrazid nicht verändert. Ebenso wie die Aldehyde geben auch die meisten Ketokörper der fetten und aromatischen Reihe mit Benzhydrazid wohlcharakterisirte Verbindungen. Die Orthodiketone reagiren erst beim längeren Erhitzen unter Druck mit Benzhydrazid. Während die $\alpha$-Ketonsäureester mit Benzhydrazid schon in der Kälte reagiren ist es bei den $\beta$- und $\gamma$-Ketonsäureestern nicht gelungen, eine bestimmte einheitliche Substanz zu erhalten, es entstehen hier vielmehr stets gröfsere Mengen von Dibenzoylhydrazin als Nebenproduct. Ebenso wie die Condensationsproducte des Benzhydrazids mit Aldehyden sind auch die mit Ketonen in kaltem Wasser meist völlig unlöslich, dagegen in Alkohol leicht, und zum Theil auch in Chloroform löslich. Gegen Wasser sind sie beim Kochen beständig, beim Erhitzen aber mit verdünnten Säuren werden sie unter Wasseraufnahme in das betreffende Keton, Benzoësäure und Hydrazinsalz gespalten. Das *Acetonbenzoylhydrazin*, $C(-CH_3, =N-NHCOC_6H_5, -CH_3)$, bildet farblose, bei 142° schmelzende Nädelchen. Das *Benzylidenacetonbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CH=CHC(-CH_3, =N-NHNOC_6H_5)$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 157° schmelzenden Nädelchen. Das *Acetophenonbenzoylhydrazin*,

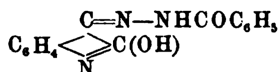
längeren Erhitzen auf 180° allmählich unter Gasentwickelung und Bildung von Dibenzoylhydrazin zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_5CONHNH_2.HCl$, durch Behandeln des Benzhydrazids in ätherisch alkoholischer Lösung mit ätherischer Salzsäure dargestellt, bildet kleine, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gegen 185° unter Gasentwickelung schmelzende Täfelchen. Das *Platinchlorürdoppelsalz*, $PtCl_2(C_6H_5CONHNH_2.HCl)_2$, scheidet sich als gelblich weißer, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag ab; beim Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Das *Natriumbenzhydrazid*, $C_6H_5CONNaNH_2$ (?), wird einmal durch Kochen von Benzhydrazid in Xylollösung mit der berechneten Menge Natrium und ferner auch durch Behandeln des Benzhydrazids in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium in alkoholisch ätherischer Lösung in luftbeständigen, in Wasser und warmem Alkohol leicht löslichen Täfelchen gewonnen. Das durch Behandeln von Benzhydrazid mit Essigsäureanhydrid dargestellte *Acetylbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CON_2HCOCH_3$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden, bei 170° schmelzenden, in Chloroform und Aether schwer, in Wasser und Alkohol in der Kälte mäfsig, in der Hitze leicht löslichen Blättern. Das schon früher von Curtius[1]) beschriebene *symmetrische Dibenzoylhydrazin*, $C_6H_5CO NH-NHCOC_6H_5$, bildet sich einmal beim Erhitzen von Benzhydrazid auf 180° bis zum Aufhören der Gasentwickelung, ferner beim 24 stündigen Kochen von Benzhydrazid in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Benzoësäureester und endlich auch bei der Einwirkung von Jod oder Quecksilberoxyd auf Benzhydrazid in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Eisessig in sehr kleinen, seideglänzenden, bei 233° schmelzenden, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast nicht, in heifsem Wasser schwer, in heifsem Alkohol etwas weniger löslichen Nadeln. Es verhält sich wie eine ganz schwache Säure, besitzt nur ganz schwach reducirende Eigenschaften, ist in verdünnten kalten Mineralsäuren wenig löslich und wird durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in 2 Mol. Hydrazinsulfat gespalten. Die Verbindungen des Benzhydrazids mit Aldehyden bilden sich schon beim Schütteln desselben mit dem betreffenden Aldehyd in wässeriger Lösung in der Kälte und zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Dagegen lösen sich alle leicht in Alkohol, ein Theil auch in Aether.

---

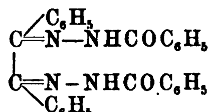
[1]) Ber. 23, 3029; JB. f. 1890, S. 1097 ff.

In verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich; beim Kochen mit denselben zerfallen sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten, während sie beim Kochen in wässeriger Lösung nicht angegriffen werden. Das *Benzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CH = N-NHCOC_6H_5$, bildet farblose, bei 202° schmelzende Nadeln, wird durch alkalische Reductionsmittel, Natriumamalgam oder metallisches Natrium in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen, dagegen durch Zinkstaub und Eisessig in Benzamid und Benzylamin übergeführt. Das *o-Oxybenzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-CH=N-NHCOC_6H_{5[1]}, -OH_{[2]})$ krystallisirt in gelblich weifsen, bei 182° schmelzenden Nadeln. Das *m-Nitrobenzalbenzoylhydrazin*, $C_6H_4(-CH=N-NHCOC_6H_{5[1]}, -NO_{2[3]})$, bildet wohlausgebildete, am Licht sich allmählich röthlich färbende, bei 192° schmelzende Prismen. Das *p-Oxybenzalbenzoylhydrazin* $C_6H_4(-CH=N-NHCOC_6H_{5[1]}, -OH_{[4]})$, erscheint in zu feinen Büscheln vereinigten, farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln. Das *Cinnamylidenbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CONHN=CH-CH=CHC_6H_5$, stellt farblose, bei 193° schmelzende Krystallnädelchen dar. Das *Propylidenbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CONHN=CHCH_2CH_3$, wird in gut ausgebildeten farblosen, bei 117° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslichen Krystallprismen erhalten. Durch Kochen mit einer concentrirten Traubenzuckerlösung wird das Benzhydrazid nicht verändert. Ebenso wie die Aldehyde geben auch die meisten Ketokörper der fetten und aromatischen Reihe mit Benzhydrazid wohlcharakterisirte Verbindungen. Die Orthodiketone reagiren erst beim längeren Erhitzen unter Druck mit Benzhydrazid. Während die $\alpha$-Ketonsäureester mit Benzhydrazid schon in der Kälte reagiren ist es bei den $\beta$- und $\gamma$-Ketonsäureestern nicht gelungen, eine bestimmte einheitliche Substanz zu erhalten, es entstehen hier vielmehr stets gröfsere Mengen von Dibenzoylhydrazin als Nebenproduct. Ebenso wie die Condensationsproducte des Benzhydrazids mit Aldehyden sind auch die mit Ketonen in kaltem Wasser meist völlig unlöslich, dagegen in Alkohol leicht, und zum Theil auch in Chloroform löslich. Gegen Wasser sind sie beim Kochen beständig, beim Erhitzen aber mit verdünnten Säuren werden sie unter Wasseraufnahme in das betreffende Keton, Benzoësäure und Hydrazinsalz gespalten. Das *Acetonbenzoylhydrazin*, $C(-CH_3,=N-NHCOC_6H_5,-CH_3)$, bildet farblose, bei 142° schmelzende Nädelchen. Das *Benzylidenacetonbenzoylhydrazin*, $C_6H_5CH=CHC(-CH_3, =N-NHNOC_6H_5)$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 157° schmelzenden Nädelchen. Das *Acetophenonbenzoylhydrazin*,

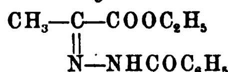
C($-CH_3$, $=N-NHCOC_6H_5$, $-C_6H_5$), wird aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 153° schmelzenden Nadeln erhalten. Die *Verbindung von Benzhydrazid mit Isatin.*



bildet glänzende, goldgelbe, bei 279° schmelzende Blättchen. Die Verbindung von Benzhydrazid mit Benzil:



stellt kleine, farblose, bei 206° schmelzende Nadeln dar. Das *Condensationsproduct von Benzhydrazid mit Brenztraubensäureester:*



endlich erscheint in farblosen, bei 155° schmelzenden Nädelchen. *Wt.*

Th. Curtius. Umlagerung von Säureaziden, $R.CO.N_3$, in Derivate alkylirter Amine [Ersatz von Carboxyl durch Amid[1])]. — Wasser, Alkohol und Halogene wirken auf Säureazide so ein, dafs der Rest $N_3$ unter Abspaltung von Stickstoff zerlegt wird, und ein Stickstoffatom der Verbindung erhalten bleibt. Gleichzeitig vollzieht sich eine charakteristische Umlagerung, indem das Stickstoffatom sich zwischen Carbonyl und Kohlenwasserstoffrest einschiebt. Verfasser beschreibt zunächst die Umwandlungsproducte des Benzoylazids. 1. *Säureazide und Alkohol. Benzoylazid*, in alkoholischer Lösung gelinde erwärmt, geht unter stürmischer Stickstoffentwickelung in *Phenyläthylurethan* über: $C_6H_5.CON_3 + C_2H_5.OH = C_6H_5.NH.CO.OC_2H_5 + N_2$. Wie Benzoylazid verhalten sich die Nitrobenzoylazide, Hippurazid, Fumarazid; es entstehen die entsprechenden Urethane. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120° wird das Phenyläthylurethan in salzsaures Anilin, Kohlensäure und Alkohol gespalten; die Spaltung der anderen Urethane verläuft in gleicher Weise. 2. *Säureazide und Wasser.* Die Säureazide zerfallen, viele schon bei gelindem Erwärmen, alle beim Kochen mit Wasser in Dialkylharnstoff, Kohlensäure und Stickstoff. Die Reaction vollzieht sich analog der vorigen. So entsteht aus Benzoylazid zu-

[1]) Ber. 27, 778—781.

nächst Phenylcarbaminsäure: $C_6H_5.CO.N_3 + H_2O = C_6H_5NH.CO.OH + N_2$. Diese Säure wandelt sich aber spontan in Diphenylharnstoff um unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser: $2 C_6H_5.NH.COOH = (C_6H_5.NH)_2.CO + CO_2 + H_2O$. 3. *Säureazide und Brom.* Benzoylazid und Brom setzen sich beim Kochen in Chloroformlösung in *Dibromcarbanil* und Stickstoff um: $C_6H_5.CO.N_3 + Br_2 = C_6H_5NBr_2.CO + N_2$. Die Reactionen der Säureazide mit Wasser und Alkohol lassen sich benutzen, um die Carboxylgruppe einer Säure durch die Amidogruppe zu ersetzen. Die betreffende Säure wird in den Ester, dieser durch Einwirkung von Hydrazinhydrat in das Hydrazid verwandelt. Aus diesem entsteht mittelst salpetriger Säure das Azid, welches durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in den entsprechenden Harnstoff oder in das Urethan übergeführt wird. Aus diesen wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die zugehörige Base abgespalten. So entsteht z. B. aus Benzoësäure Anilin. Sämmtliche geschilderten Reactionen sollen sich, namentlich in der aromatischen Reihe, leicht vollziehen. *Kp.*

R. Walther. Ueber synthetische Versuche mittelst Natrium und Nitrilen [1]). — Nachdem E. v. Meyer [2]) nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf 3 Mol. Nitril in ätherischer oder Benzollösung Dinitrile entstehen, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoff und Cyannatrium, fand Verfasser, dafs auch andere Körper als Ersatz des dritten Moleküls Nitril Verwendung finden können. Bei der Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Essigäther wurden vorläufig nur obige Producte erhalten, dagegen entstand beim Behandeln von 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Anilin mit 2 Mol. Natrium glatt das schon von Bernthsen aus salzsaurem Anilin und Benzonitril gewonnene *Benzenylphenylamidin*, $C_6H_5C(=NH, -NHC_6H_5)$, welches aus Alkohol in undeutlichen, bei 114° schmelzenden Nädelchen krystallisirt, mit concentrirter Salzsäure in der Hitze in Ammoniak, Anilin und Benzoësäure zersetzt wird und ein gut krystallisirendes Diacetylderivat liefert. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Phenylhydrazin wurde ein aus Alkohol in derben, farblosen, bei 102° schmelzenden Prismen krystallisirender *Körper* von der Formel $C_{13}H_{10}N_2$ erhalten, welchem wohl sicher die Constitution $C_6H_5C(=\overset{|}{N}, -\overset{|}{N}-C_6H_5)$ zuzu-

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 91—92. — [2]) Daselbst [2] 38, 336; JB. f. 1888, S. 745 f.

schreiben ist, doch bedarf die Wirkungsweise des Natriums bei dieser Reaction noch der Aufklärung. *Wt.*

J. J. Sudborough. Ueber die Darstellung der symmetrischen und einer nicht symmetrischen Tribrombenzoësäure [1]). — Die Darstellung der *symmetrischen Tribrombenzoësäure* gelingt in der Weise, dafs man Tribromanilin (10 g) mit concentrirter Salzsäure (10 g) verreibt, das Gemisch mit einer Lösung von Natriumnitrit (2,5 g) in Wasser (50 ccm) diazotirt, diese Flüssigkeit dann zu einer aus 9,3 g Kupfervitriol, 10 g Cyankalium und 60 g Wasser frisch bereiteten und auf 90° erhitzten Kupfercyanürcyankaliumlösung hinzugiebt, das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, den Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt, das so gewonnene Nitril der symmetrischen Tribrombenzoësäure mit Aether extrahirt und durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 200 bis 230° in die Säure überführt. Die auf diese Weise erhaltene, durch Lösen in verdünntem Alkali und Ausfällen mit Salzsäure gereinigte *symmetrische Tribrombenzoësäure* krystallisirt in kleinen, weifsen, bei 187° schmelzenden Nädelchen. Die 1-3-4-5-*Tribrombenzoësäure* wurde aus der Dibromamidobenzoësäure gewonnen, welche, durch Einwirkung von Bromwasser auf eine salzsaure Lösung von p-Amidobenzoësäure dargestellt, sehr kleine, bei 260 bis 270°, ohne zu schmelzen, sich zersetzende Nädelchen bildet. Diese Dibromamidobenzoësäure (5 g) wurde in der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser hinzugegeben und diese Lösung in durch Eisstückchen gekühlte concentrirte Schwefelsäure unter kräftigem Umschütteln eingetragen. Dann wurden 10 g Kupfervitriol, 80 g Wasser, 10 g concentrirte Schwefelsäure, 20 g Kupferspäne und 30 g Bromkalium am Rückflufskühler bis zur Entfärbung gekocht, obige Diazoflüssigkeit in diese Lösung eingetragen, nach beendeter Reaction noch eine Viertelstunde gekocht, nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem oder gelinde erwärmtem Alkohol extrahirt, wodurch die Tribromsäure von der in kaltem Alkohol fast unlöslichen unveränderten Dibromamidosäure getrennt wird, und aus der alkoholischen Lösung die Tribromsäure durch Wasser ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die so gewonnene 1-3-4-5-*Tribrombenzoësäure* in schönen, bei 235° schmelzenden Nädelchen. *Wt.*

Chr. Hartmann und Victor Meyer. Ueber die Darstellung

[1]) Ber. 27, 512—514.

der Jodobenzoësäure[1]). — Die Verfasser theilten mit, dafs die Darstellung der von ihnen früher[2]) beschriebenen *Jodobenzoësäure* bequemer in der Weise gelingt, dafs man Jodosobenzoësäure (5,3 g) in einer wässerigen Lösung von Natronhydrat (4 g) löst und in der Kälte in diese Flüssigkeit Chlor bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Ansäuern erhält man einen aus einem Gemenge von unveränderter Jodosobenzoësäure, etwas o-Jodbenzoësäure und zum gröfsten Theile aus Jodobenzoësäure bestehenden Niederschlag, aus welchem die geringe Menge von o-Jodbenzoësäure durch Extrahiren mit Aether entfernt wird. Die Jodosobenzoësäure und Jodobenzoësäure werden, wie schon früher (s. o.) angegeben, mit Hülfe ihrer Ammoniumsalze getrennt. Hieran anschliefsend bemerkten die Verfasser noch, dafs bei monatelangem Aufbewahren die Jodobenzoësäure sich partiell in Jodosobenzoësäure zersetzt. *Wt.*

C. Willgerodt. Ueber die Entstehung der m-Jodoso-, der m-Jodo- und der p-Jodobenzoësäure[3]). — Verfasser erhielt die *m-Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)(JO)(1:3)$, durch Uebergiefsen und Verreiben ihres durch Chloriren der m-Jodbenzoësäure in Eisessiglösung erhaltenen Jodidchlorids mit Wasser und Versetzen der stark sauer reagirenden Flüssigkeit unter Umrühren mit sehr verdünnter Natronlauge, bis eben alkalische Reaction und vollständige Lösung der festen Substanz eintrat. Durch vorsichtiges Ansäuern der gelben, klaren Lösung wurde die *m-Jodosobenzoësäure* ausgefällt. Auch durch Umsetzung ihres Jodidchlorids mit Wasser gelingt die Darstellung der m-Jodosobenzoësäure. Sie stellt ein hellgelb gefärbtes, amorphes Pulver dar und besitzt einen intensiven Jodosogeruch. Sie explodirt mit Verpuffung, aber ohne Knall, zwischen 175 und 180°. Uebergiefst man die fein gepulverte Säure mit Wasser und trägt in dasselbe Schnitzel von blauem Lackmuspapier ein, so werden dieselben zwar nach und nach geröthet, aber, zum Unterschiede von der p-Jodosobenzoësäure, selbst nach mehreren Tagen nicht gebleicht. Die m-Jodosobenzoësäure ist als eine schwache Säure anzusprechen, sie löst sich in Aetzalkalien rasch und leicht, schon in der Kälte, mit gelber Farbe, in Kaliumcarbonatlösung aber nur langsam ohne sichtbare Kohlensäureentwickelung. In Alkohol und Aether ist sie spurenweise löslich, in Chloroform und Benzol vollständig unlöslich. Dagegen löst sie sich in Eisessig in der Hitze vollständig

[1]) Ber. 27, 1600. — [2]) Ber. 26, 1727; JB. f. 1893, S. 1269. — [3]) Ber. 27, 2326—2337.

auf und wird dabei wahrscheinlich in das Anhydrid übergeführt. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure explodirt die m-Jodosobenzoësäure nicht, sondern löst sich in beiden Säuren mit gelber Farbe auf. Beim Kochen mit Wasser wird sie nur langsam zersetzt und ebenso beim längeren Erhitzen mit Alkohol, unter Oxydation desselben zu Aldehyd, nur langsam zu m-Jodbenzoësäure reducirt. Durch dreistündiges Kochen der m-Jodosobenzoësäure mit Wasser und Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine weifsgelbe, aus einem Gemisch von m-Jodo- und m-Jodbenzoësäure bestehende Masse. Beim Kochen dieses Gemisches mit Eisessig geht die m-Jodbenzoësäure in Lösung, während die m-Jodobenzoësäure ungelöst zurückbleibt. Die so gewonnene *m-Jodobenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)(JO_2)$ (1:3), bildet kleine, gelbliche, unter dem Mikroskop farblos und durchsichtig erscheinende Säulen und explodirt bei 243° mit starkem Knall. Aus kochendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie in prachtvollen, wasserhellen Stäbchen. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist sie so gut wie unlöslich. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer. In Natronlauge löst sie sich schon in der Kälte, und in concentrirter Schwefelsäure, ohne zu explodiren, mit gelber Farbe. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der *p-Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4$ (COOH)(JO)(1:4), diente die p-Amidobenzoësäure. Dieselbe (18 g) wurde in mit Wasser (70 g) verdünnte englische Schwefelsäure (100 g) eingetragen, in den auf diese Weise erhaltenen Krystallbrei unter Eiskühlung eine eiskalte Lösung von Kaliumnitrit (11 g) in Wasser (11 g) langsam unter stetem Umrühren eingetröpfelt, der so erhaltene schwefelsaure Diazokörper mit einer Lösung von Jodkalium (40 g) in Wasser (40 g) langsam umgesetzt und das Reactionsproduct 15 Stunden stehen gelassen. Die hiernach ausgeschiedene p-Jodbenzoësäure wurde durch Kochen ihrer Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Thierkohle gereinigt und durch Chloriren in Eisessiglösung in p-Jodidchloridbenzoësäure übergeführt. Diese p-Jodidchloridbenzoësäure wurde durch Umsetzung mit Wasser, oder durch Uebergiefsen mit Wasser, sehr vorsichtiges Neutralisiren mit sehr verdünnter Natronlauge und Zersetzen der Lösung sofort mit verdünnter Schwefelsäure, oder auch durch Uebergiefsen mit Wasser, Neutralisiren mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, oder endlich durch Uebergiefsen mit Wasser, Neutralisiren mit einer durch Umsetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat gewonnenen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium-Natriumcarbonat und

Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in *p-Jodosobenzoësäure* übergeführt. Die so dargestellte *p-Jodosobenzoësäure* ist in reinem Zustande fast weifs mit nur einem geringen gelben Anflug, ist amorph und zeigt einen intensiven Jodosogeruch. Sie explodirt unter Verpuffung, aber ohne Knall bei 210° und ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Alkohol. Gegen Wasser ist sie selbst in der Hitze äufserst beständig, beim Lösen in Eisessig verwandelt sie sich wahrscheinlich in das Anhydrid. In concentrirter Schwefelsäure und ebenso auch in rauchender Salpetersäure löst sie sich ohne Explosion und ohne Gasentwickelung mit gelber Farbe. Bei der Reduction mit Jodkalium und Essigsäure verwandelt sie sich in die bei 265 bis 266° schmelzende p-Jodbenzoësäure. Die p-Jodosobenzoësäure ist nur eine schwache Säure, röthet aber blaues Lackmuspapier deutlich, in Aetzalkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und erweist sich auch als vorzügliches Oxydationsmittel, indem sie Lackmus- und Indigolösungen schon in der Kälte bleicht. Aus seinen Untersuchungen folgert Verfasser bezüglich der Oxydationsproducte der drei isomeren Jodbenzoësäuren, dafs nur zwei Jodosobenzoësäuren existiren, welche die Jodosogruppe JO enthalten, nämlich die m- und p-Jodosobenzoësäure. Diese beiden Säuren reagiren deutlich, wenn auch schwach sauer, und werden nicht nur durch ihren intensiven Geruch, sondern auch dadurch, dafs sie sich beim Kochen mit Wasser in Jodo- und Jodsäuren umsetzen, als wahre Jodosoverbindungen gekennzeichnet. Das *o-Hydroxyjodbenzoat*, d. h. die durch Oxydation der o-Jodbenzoësäure entstehende Verbindung ist keine Jodosobenzoësäure, denn sie hat weder Jodosogeruch, noch setzt sie sich beim Kochen mit Wasser in der für Jodosoverbindungen charakteristischen Weise um. Das o-Hydroxyjodbenzoat hat weder entschiedene saure Reaction, noch bleicht es unter gewöhnlichen Bedingungen Lackmus- und Indigolösung. Die beiden wirklichen Jodosobenzoësäuren entfärben Indigolösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, beide unterscheiden sich aber dadurch, dafs die p-Jodosobenzoësäure Lackmuspapier bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit bleicht, während die oxydirende Wirkung der m-Jodosobenzoësäure auf Lackmus erst beim Erwärmen oder nach dem Stehen der mit Wasser übergossenen Gemische nach vielen Tagen sichtbar wird. Während die m- und p-Jodosobenzoësäure beide amorph sind, gelbliche resp. weifsgelbe Farbe besitzen und gegen 180 resp. 210° explodiren, bildet das o-Hydroxyjodbenzoat lange, dünne, schmale Lamellen von weifser Farbe und explodirt erst gegen 250°. *Wt.*

Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung von o-o-p-Trinitrobenzoësäure aus nitrirtem Toluol, bezw. aus Toluol. D. R.-P. Nr. 77559 [1]). — Trinitrotoluol wird mit Hülfe eines Gemisches von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure im offenen Gefäſse bei 150 bis 200° oxydirt. Die reine *Trinitrobenzoësäure* schmilzt bei 210° und spaltet hierbei Kohlendioxyd ab. *Sd.*

Oechsner de Coninck. Ueber die Isomerie der Nitrobenzoësäuren [2]). — Im Hinblick auf seine Untersuchung (1893) über die relative Löslichkeit der drei isomeren Amidobenzoësäuren bestimmte und verglich Oechsner de Coninck jetzt auch die Coëfficienten der relativen Löslichkeit der drei isomeren *Nitrobenzoësäuren* in Wasser, einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wobei er zu der allgemeinen Schluſsfolgerung gelangte, daſs auch die drei isomeren Nitrobenzoësäuren sich paarweise ähneln. Er fand, daſs in Wasser und in dem Gemisch von Alkohol und Wasser die o- und m-Nitrobenzoësäure leicht löslich waren, während die p-Nitrobenzoësäure darin nur sehr geringe Löslichkeit zeigte. Bei Aether ergab sich die gleiche Aehnlichkeit, während sie bei Chloroform und Benzol nicht so klar hervortrat. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff war die m-Nitrobenzoësäure am leichtesten löslich, während die o- und p-Nitrobenzoësäure ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigten. — Im Weiteren bestimmte und verglich Oechsner de Coninck die Coëfficienten der relativen Löslichkeit der drei isomeren *Nitrobenzoësäuren* in verschiedenen sauren und neutralen Lösungsmitteln, nämlich in Essigsäure, verdünnter Salzsäure, Aceton, Methylalkohol und Aethylalkohol, und fand, daſs sowohl in den sauren, als auch in den neutralen Lösungsmitteln die o- und m-Nitrobenzoësäure ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigten. Bemerkenswerth war noch die auſserordentlich geringe Löslichkeit der p-Nitrobenzoësäure in Methyl- und Aethylalkohol. Während bei den Amidobenzoësäuren für eine gewisse Anzahl von Lösungsmitteln die m-Amidobenzoësäure sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigte, wie die p-Amidobenzoësäure, ergab die Untersuchung der Nitrobenzoësäuren, daſs bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse die o-Nitrobenzoësäure sich bald der m-Nitrobenzoësäure nähert. — Hieran anschlieſsend bestimmte Oechsner de Coninck

[1]) Patentbl. 15, 899. — [2]) Compt. rend. 118, 471—473, 538—540, 1104—1105, 1207—1208.

noch die Coefficienten der relativen Löslichkeit der drei Nitrobenzoësäuren in Wasser bei verschiedenen unter der gewöhnlichen Temperatur liegenden Temperaturen und untersuchte die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, verdünnter und rauchender Salpetersäure auf die Nitrobenzoësäuren. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verkohlte die o-Nitrobenzoësäure sofort, während die m- und p-Nitrobenzoësäure sich darin lösten. Auch bei den Amidobenzoësäuren war die o-Säure die am wenigsten beständige. In der verdünnten Salpetersäure löste sich die o-Nitrobenzoësäure vollständig ohne Färbung, die m-Nitrobenzoësäure allmählich unter leichter gelblicher Färbung, und die p-Nitrobenzoësäure nur theilweise unter schwacher Gelbfärbung. Hier ähnelt also die m-Säure der o-Säure. Bei der rauchenden Salpetersäure ergaben sich ähnliche Verhältnisse. Durch diese Reaction unterscheiden sich die Nitrobenzoësäuren sehr deutlich von den Amidobenzoësäuren, welche sich alle drei mit granatrother Farbe in rauchender Salpetersäure lösen. — Schliefslich untersuchte Oechsner de Coninck noch das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzoësäuren gegen Königswasser, Chromsäure und die Einwirkung des Lichtes auf die Lösungen dieser drei Säuren in verdünnter Salzsäure, verdünnter Salpetersäure, verdünntem Alkohol und Aceton. Während die Amidobenzoësäuren sich mit lebhaft rother Farbe in Königswasser lösen, ergab sich auch hier ein Unterschied bei den Nitrobenzoësäuren, von denen die o-Säure sich darin in der Hitze mit lebhaft gelber Farbe vollständig löste, während die m- und p-Säure sich mit der gleichen Färbung nur theilweise darin lösten. Durch ihr Verhalten gegen wässerige Chromsäurelösung unterscheiden sich die Amidobenzoësäuren am deutlichsten von den Nitrobenzoësäuren, indem letztere von der wässerigen Chromsäurelösung weder in der Kälte noch in der Wärme verändert wurden. Die Lösungen der drei Nitrobenzoësäuren in verdünnter Salzsäure wurden durch das Sonnenlicht alle drei nicht gefärbt. Von den Lösungen der drei Nitrobenzoësäuren in verdünnter Salpetersäure färbte sich die Lösung der m-Säure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes allmählich hellgelb. Von den Lösungen der drei Säuren in verdünntem Alkohol wurde diejenige der p-Säure durch das Sonnenlicht langsam gelb, diejenige der m-Säure durch das Sonnenlicht schwach gelblich gefärbt. Auf die Lösungen der drei Nitrobenzoësäuren in Aceton übte das Sonnenlicht keinen färbenden Einflufs aus. Auch hier verhalten sich also wieder zwei der isomeren Säuren ähnlich, während die dritte sich anders verhält. Bemerkt sei schliefslich

noch, dafs bei diesen Untersuchungen Oechsner de Coninck unter dem Coefficienten der relativen Löslichkeit diejenige Menge der drei Säuren versteht, welche sich innerhalb zwei Stunden bei der gleichen Temperatur in 10 ccm der verschiedenen Lösungsmittel löst. *Wt.*

Oechsner de Coninck. Berichtigung [1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs in dem Referate [2]) seiner Untersuchung über die Isomerie der *drei Nitrobenzoësäuren* seine Schlufsfolgerung fortgelassen sei, dafs die isomeren Nitrobenzoësäuren, ebenso wie die isomeren Amidobenzoësäuren sich paarweise ähneln. *Wt.*

Massol. Thermische Studie über die Nitrobenzoësäuren; Einflufs der Isomerie und der Nitrirung [3]). — Verfasser bestimmte die Lösungswärmen und Neutralisationswärmen der drei isomeren *Nitrobenzoësäuren* durch Lösen derselben (167 g) in je 4 ein Aequivalent Aetznatron (40 g) enthaltenden Litern Wasser zu + 9,45 Cal. für die o-Säure, zu + 7,15 Cal. für die m-Säure und zu + 6,20 Cal. für die p-Säure. Die Lösungswärmen der wasserfreien Natriumsalze der drei Nitrobenzoësäuren bestimmte er zu + 0,31 Cal. für das Salz der o-Säure, zu — 1,03 Cal. für das Salz der m-Säure und zu — 1,90 Cal. für das Salz der p-Säure. Die Bildungswärmen dieser Salze im festen Zustande bestimmte er zu + 20,39 Cal. für das Salz der o-Säure, zu + 19,39 Cal. für das Salz der m-Säure und zu + 19,31 Cal. für das Salz der p-Säure. Der Vergleich dieser Zahlen mit der Bildungswärme (17,4 Cal.) des benzoësauren Natriums zeigt den Einflufs der 1 Atom Wasserstoff im Molekül ersetzenden Nitrogruppe, welche die totale Acidität in gleicher Weise erhöht, wie Chlor, Brom und Sauerstoff. Der Vergleich der Bildungswärmen der Natriumsalze der drei Nitrobenzoësäuren zeigt ferner, dafs die Gesammtmenge der entbundenen Wärme in dem gleichen Mafse sich vermindert, als die Nitrogruppe sich von dem sauren Wasserstoffatom entfernt, was vollkommen mit den vom Verfasser [4]) an den Phtalsäuren gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Bemerkenswerth ist noch, dafs in diesen beiden Reihen der isomeren Phtalsäuren und isomeren Nitrobenzoësäuren die m- und p-Säuren annähernd die gleichen thermischen Effecte hervorbringen, während die o-Säure sich merklich von ihren beiden Isomeren entfernt und eine viel stärkere Energie, sich zu verbinden, besitzt. Vergleicht man end-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 717. — [2]) Daselbst, S. 463. — [3]) Daselbst, S. 560—562. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 1, 145 (1894) (Thermische Studie über die organischen Säuren); siehe diesen JB. S. 817.

lich die Bildungswärmen der Natriumsalze der Benzoësäure (+ 17,40 Cal.), der Salicylsäure (+ 19,15 Cal.), der o-Nitrobenzoësäure (+ 20,39 Cal.) und der o-Phtalsäure (+ 22,12 Cal.) in festem Zustande mit einander, so beobachtet man Differenzen, welche einen Maſsstab für die Erhöhung des sauren Werthes des Moleküls unter dem Einfluſs der Substitution liefern. Das Phenolhydroxyl hat geringere Wirkung als die Nitrogruppe, und diese wieder ist weniger elektronegativ als die Carboxylgruppe. *Wt.*

A. A. Noyes und A. A. Clement. Elektrolytische Reduction von Paranitrobenzoësäure in schwefelsaurer Lösung [1]). — Die Verfasser stellten die *Paranitrobenzoësäure* durch einstündiges Kochen von Paranitrotoluol (20 g) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (60 g) in Wasser (2 Liter) und Ansäuern der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung dar und fanden, daſs beim 25stündigen Durchleiten eines elektrischen Stromes von 1 Ampère durch eine Lösung der so gewonnenen Paranitrobenzoësäure (12 g) in concentrirter Schwefelsäure (100 g) als elektrolytisches Reductionsproduct *Paraamidophenolsulfosäure* erhalten wird. *Wt.*

Victor Meyer. Ueber einige mehrfach nitrirte aromatische Körper [2]). — Im Hinblick auf die von Lobry de Bruyn [3]) bei mehrfach nitrirten Verbindungen gemachten Beobachtungen wies Verfasser darauf hin, daſs das *Chlorid* der früher von ihm dargestellten *symmetrischen Trinitrobenzoësäure* sehr auffallende Eigenschaften besitzt. Es wird am besten durch Erwärmen der symmetrischen Paranitrobenzoësäure mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erhalten, durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt, bildet bei ca. 130° schmelzende Nädelchen, geht beim Kochen mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutylalkohol leicht in die betreffenden Ester über und ist gegen Wasser äuſserst unempfindlich, indem es beim stundenlangen Kochen mit Wasser am Rückfluſskühler zum gröſsten Theil unverändert bleibt. Wenn man bedenkt, daſs das Chlor, welches im Chlorbenzol völlig gebunden ist, ganz und gar gelockert wird, wenn man das Chlorbenzol in Pikrylchlorid überführt, sollte man erwarten, daſs das dreifach nitrirte Benzoylchlorid mit Wasser noch viel leichter reagiren würde als Benzoylchlorid, es ist aber genau das Entgegengesetzte der Fall. Nach einer privaten Mittheilung von J. S. Sudborough an den Verfasser wird das ein bei 257° siedendes Oel darstellende *Chlorid*

---

[1]) Amer. Chem. J. 16, 511—513. — [2]) Ber. 27, 3153—3159. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 101; dieser JB. S. 1276 f.

*der symmetrischen Trichlorbenzoësäure* bei andauerndem Kochen mit Wasser fast gar nicht zersetzt, erweist sich also noch beständiger als das Chlorid der Trinitrosäure. Im Weiteren wies Verfasser darauf hin, dafs man beim Lösen der *symmetrischen Trinitrobenzoësäure* in genau 1 Mol. Alkali eine farblose Lösung erhält, welche offenbar das neutrale Salz enthält. Silbernitrat fällt aus dieser Lösung ein Silbersalz von der Formel $C_6H_2(NO_2)_3COOAg$. Versetzt man aber die symmetrische Trinitrobenzoësäure mit Alkali im Ueberschufs, so entsteht eine intensiv orangerothe Lösung, aus welcher Säuren die unveränderte Säure wieder abscheiden. Diese alkalische, orangerothe Lösung enthält wahrscheinlich Salze, welche 1 oder 2 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Metalle ersetzt enthalten. Auch das *Trinitrobenzol* färbt sich beim Uebergiefsen mit Alkali intensiv blutroth, ohne dabei zersetzt zu werden. Auf diese Beobachtungen hin gemachte Versuche in den aromatischen Polynitrokörpern den Wasserstoff, ähnlich wie im Malon- und Acetessigester, durch Alkyl zu ersetzen, führten nicht zum Ziel. Schliefslich machte Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs man beim Zersetzen der *1-3-5-Dinitrobenzoësäure* mit Alkali willkürlich folgende Lösungen erhalten kann: 1. fast farblose, 2. tiefviolette, 3. wiederum farblose, und 4. fuchsinrothe. Löst man nämlich eine ganz kleine Probe der Säure in verdünntem Alkali, so erhält man die fast farblosen neutralen Salze. Fügt man aber rasch zu dieser farblosen Lösung einen Ueberschufs von concentrirtem Alkali (1 Thl. Alkali auf 2 Thle. Wasser), so entsteht eine tief violette Lösung, welche aber schon nach wenigen Minuten wieder farblos wird, indem die in der tief violetten Lösung enthaltenen basischen Salze sich spontan wieder in die neutralen Salze verwandeln. Die wieder fast farblos gewordene Lösung nimmt nach zweistündigem Stehen eine fuchsinrothe Farbe an, welche nun für längere Zeit beständig ist und auf eine hierbei erfolgte tiefergehende Zersetzung der Dinitrobenzoësäure hindeutet, da man beim Ansäuern dieser fuchsinrothen Lösung zwei neue, von der Dinitrobenzoësäure gänzlich verschiedene Säuren erhält, von denen die eine sich mit fuchsinrother Farbe, die andere aber farblos in Alkalien löst. *Wt.*

Oechsner de Coninck. Berichtigung[1]). — Verfasser berichtigte das frühere Referat[2]) über seine Untersuchung der *drei Amidobenzoësäuren*, welches den Anschein erweckte, als habe er nur die Löslichkeitscoefficienten der drei Säuren in verschiedenen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 446—447. — [2]) Daselbst [3] 10, 560.

Mitteln bestimmt, dahin, dafs er die Coefficienten der relativen Löslichkeit der drei isomeren Säuren in der Weise bestimmt habe, dafs daraus vergleichende Schlüsse gezogen werden konnten, und dafs er dabei zu der überhaupt nicht erwähnten allgemeinen Schlufsfolgerung gelangt sei, dafs die drei isomeren Amidobenzoësäuren sich paarweise ähneln. Auch sei der von ihm bestimmten Löslichkeit der m-Amidobenzoësäure in Wasser von 0 bis 67° keine Erwähnung gethan. *Wt.*

J. E. Gilpin. Orcinsulfonphtaleïn [1]. — Verfasser erhielt durch Erhitzen von Orcin (2 Mol.) mit o-Sulfobenzoësäure (1 Mol.) bis auf 180° *Diorcinsulfonphtaleïn*, $C_{21}H_{18}O_7S$, als dunkelrothes, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether schwer lösliches, in Alkali mit rother Farbe und grüner Fluorescenz leicht lösliches Pulver. Daneben scheint sich noch *Tetraorcinsulfonphtaleïn* zu bilden, welches aber bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten worden ist. *Wt.*

H. M. Ullmann. Ueber die Parachlormetasulfobenzoësäure und einige ihrer Derivate [2]. — Verfasser bemerkte beim Kochen von käuflichem Saccharin mit verdünnter Salzsäure zur Gewinnung von o-Sulfobenzoësäure das Auftreten eines flüchtigen, in weifsen, flockigen Massen sich condensirenden Productes, welches sich als *p-Chlorbenzoësäure* erwies, die auch direct aus Saccharin auf Zusatz einer Mineralsäure durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden kann. Danach ist die p-Chlorbenzoësäure wahrscheinlich in dem Saccharin in Form eines Salzes vorhanden und wird durch den Zusatz der Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Sie ist wahrscheinlich als Verunreinigung des Saccharins bis jetzt übersehen worden. Auch die Flüchtigkeit der p-Chlorbenzoësäure mit Wasserdampf ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Die aus dem Saccharin gewonnene p-Chlorbenzoësäure erwies sich als völlig identisch mit der aus p-Chlortoluol dargestellten. Aus ihrem löslichen Natriumsalz wird sie durch Säuren in weifsen, flockigen Massen ausgefällt, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 234°. Das *Calciumsalz* krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser in baumähnlich wachsenden Formen. Die Darstellung der p-Chlorbenzoësäure aus p-Sulfaminbenzoësäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid im Ueberschufs giebt nur sehr geringe Ausbeute. Am besten gelingt ihre Darstellung in der Weise, dafs man 50 bis 70 ccm p-Chlortoluol in eine Lösung von 150 g Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser einträgt, die Masse 12 bis 15 Stunden

[1] Amer. Chem. J. 16, 528—530. — [2] Daselbst, S. 530—543.

bei Wasserbadtemperatur bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe erwärmt, das unveränderte p-Chlortoluol mit Wasserdämpfen abdestillirt, die gebildeten Kaliumsalze der p- und o-Chlorbenzoësäure noch heifs von dem Manganhydroxyd abfiltrirt, das Filtrat nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ansäuert und die dabei mit etwas o-Chlorbenzoësäure ausfallende p-Chlorbenzoësäure von der in Lösung bleibenden o-Chlorbenzoësäure abfiltrirt. Durch zwei- bis dreimaliges Waschen mit heifsem Wasser wird die p-Chlorbenzoësäure schliefslich von den letzten Spuren o-Chlorbenzoësäure befreit. Die in der Lösung befindliche o-Chlorbenzoësäure wird eingedampft und von den ihr anhaftenden Spuren von p-Chlorbenzoësäure durch wiederholtes Eindampfen befreit. Die schon von Th. Cöllen und C. Boettinger[1]) beschriebene *Parachlormetasulfobenzoësäure* gewinnt man am bequemsten, wenn man Schwefelsäureanhydrid in eine trockene, gepulverte p-Chlorbenzoësäure enthaltende Vorlage überdestillirt, die Reaction durch Erhitzen der erhaltenen bräunlichen, zähen Masse bis auf den Siedepunkt des Schwefelanhydrids beschleunigt, den Ueberschufs an Schwefelsäureanhydrid abdestillirt und die gebildete Parachlormetasulfobenzoësäure in Wasser löst und durch Ueberführung in das Baryumsalz reinigt. Das hierbei in den Mutterlaugen des Baryumsalzes sich findende, löslichere Baryumsalz ist wahrscheinlich dasjenige einer p-Chlordisulfobenzoësäure. Die so gewonnene *p-Chlor-m-sulfobenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in langen, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das schon erwähnte *Baryumsalz* ist merkwürdiger Weise dimorph, es krystallisirt einmal in compacten, tafelförmigen und dann auch in schwammähnlichen, baumartigen Formen. Letztere Form wird meist erhalten, wenn das Salz langsam bei niederer Temperatur aus gesättigter Lösung krystallisirt. Oft kommen auch beide Formen gleichzeitig vor. Beide Formen enthalten 3 Mol. Krystallwasser. Bezüglich der Constitution der p-Chlor-m-sulfobenzoësäure wies Verfasser darauf hin, dafs die Carbonyl- und Sulfogruppe nicht in Orthostellung zu einander stehen können, weil die p-Chlor-m-sulfobenzoësäure nicht beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak in p-Chlorbenzoësäuresulfinid übergeht. Sie müssen also in Metastellung zu einander stehen und die p-Chlor-m-sulfobenzoësäure ist also nach der Formel $C_6H_3(-COOH_{[1]}, -SO_2OH_{[3]}, -Cl_{[4]})$ constituirt. Das von Cöllen und Boettinger (s. o.) durch Be-

[1]) Ber. 9, 758 u. 1247.

handeln von p-Chlor-m-sulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid erhaltene Gemisch, welches jene als ein Gemisch der beiden Monochloride, $C_6H_3(-Cl, -SO_2Cl, -COOH)$ und $C_6H_3(Cl, -SO_2OH, -COCl)$ ansehen, wurde von dem Verfasser durch Behandeln mit wasserfreiem Ligroin in der Kälte in zwei Verbindungen getrennt, von denen die in Ligroin lösliche sich als das *Dichlorid*, das darin unlösliche als das *Monochlorid* erwies. Das *Dichlorid der p-Chlor-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3(-Cl, -SO_2Cl, -COCl)$, krystallisirt aus Ligroin in Blättern, die bei 42 bis 43° scharf schmelzen; aus Aether krystallisirt es in Nadeln, erleidet aber in ätherischer Lösung eine langsame Veränderung. Das *Monochlorid der p-Chlor-m-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3(-Cl, -SO_2OH, -COCl)$, krystallisirt aus Aether in Nadeln, schmilzt zwischen 163 und 167° und ist noch nicht im völlig reinen Zustande erhalten. Beim Behandeln des Gemisches der beiden Chloride mit Ammoniak erhält man nicht, wie Cöllen und Boettinger (s. o.) annehmen, ein Amidammoniumsalz, sondern das *Diamid*, $C_6H_3(-Cl, -SO_2NH_2, -CONH_2)$, welches prächtige, nadelförmige, in heifsem Wasser leicht lösliche, bei 233° schmelzende Krystalle bildet. Beim Behandeln des bei 163 bis 167° schmelzenden Monochlorids mit Ammoniak entsteht ein Amidammoniumsalz, welches wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_3(Cl, -CONH_2, -SO_2ONH_4)$ constituirt und viel löslicher ist als das Diamid. Durch Behandeln endlich des Dichlorids mit Anilin erhält man das *Dianilid* in nadelförmigen, bei 219 bis 220° schmelzenden Krystallen. *Wt.*

J. A. Lyman. Untersuchungen über die Sulfonphtaleïne. Phtaleïne der Orthosulfoparatoluylsäure [1]). — Die *Orthosulfoparatoluylsäure* wurde nach den Angaben von Randall [2]) in der Weise dargestellt, dafs Methylsaccharin (25 g) mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure (100 ccm) und Wasser (500 ccm) zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht, das gebildete saure Ammoniumsalz in das neutrale Kaliumsalz und dieses durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid der Säure übergeführt wurde, aus welchem durch Kochen mit Kupfer direct die Orthosulfoparatoluylsäure erhalten wurde. Da die Säure für die Darstellung der Phtaleïne vollständig wasserfrei sein mufs, wurde sie durch längeres Erhitzen bis auf 135° vollständig entwässert. Durch 15 stündiges Erhitzen der gut getrockneten Orthosulfoparatoluylsäure (1 Mol.) mit Phenol (2 Mol.) bis auf 170° wurde

---

[1]) Amer. Chem. J. **16**, 513—528. — [2]) Daselbst 13, 256; JB. f. 1891, S. 2050 ff.

*Diphenolparamethylsulfonphtaleïn*, $C[-C_6H_4OH, -C_6H_4OH, -C_6H_3-(CH_3, -SO_2), -O]$, als dunkelrothes, amorphes, in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Eisessig wenig lösliches Pulver erhalten. Aus phenolhaltigem Wasser krystallisirt es in kleinen, kurzen, gelben, an der Luft ein grünliches Aussehen bekommenden Prismen. In kaustischen Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich mit rother Farbe. Die verdünnten Lösungen besitzen eine auffallend purpurrothe Farbe, welche auf Zusatz von Säuren in Gelb übergeht. Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wird das Phenolparamethylsulfonphtaleïn anscheinend in ein *Tribromsubstitutionsproduct* umgewandelt, welches ein hellbraunes, in Wasser ziemlich lösliches Pulver darstellt, das sich in Alkalien mit tiefblauer Farbe löst, die in Verdünnung grünlich erscheint. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Phenolparamethylsulfonphtaleïn entstand eine dunkelrothe, zähe, beim Behandeln mit Wasser in ein lösliches, rothes Pulver sich verwandelnde Masse, deren Constitution nicht aufgeklärt werden konnte. Beim Erhitzen der Orthosulfoparatoluylsäure mit 4 und 6 Mol. Phenol entstehen Producte, welche anscheinend 4 resp. 6 Phenolreste enthalten. Durch zweistündiges Erhitzen von Orthosulfoparatoluylsäure (1 Mol.) mit Brenzcatechin (2 Mol.) entstand eine anscheinend acht Brenzcatechinreste enthaltende Verbindung in Gestalt eines schwarzen, in Alkalien mit verschwindender grasgrüner Farbe löslichen Pulvers. Erhitzt man 1 Mol. Orthosulfoparatoluylsäure mit 2 Mol. Resorcin zwei Stunden auf 170°, so erhält man ein *Tetraresorcinolparamethylsulfonphtaleïn* als dunkelrothes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver, das mit Alkalien die charakteristische rothgrüne Fluorescenz zeigt. Ein *Hexaresorcinolparamethylsulfonphtaleïn* dagegen entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Orthosulfoparatoluylsäure mit 4 und besser noch mit 6 Mol. Resorcin. Es bildet ein dunkelrothes, im trockenen Zustande beim Zerreiben elektrisch werdendes Pulver, welches sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit rother Farbe und stark grüner Fluorescenz löst. In verdünnten Lösungen zeigt es rothgrüne Fluorescenz. Es enthält anscheinend 3 Mol. Wasser, ob als Krystallwasser oder aber als Hydroxylgruppen in den Resorcinolresten, konnte nicht entschieden werden. Mit 8 Mol. Resorcin scheint die Orthosulfoparatoluylsäure ein *acht Resorcinolreste enthaltendes Phtaleïn* zu bilden, welches beim Behandeln mit Brom in eine eosinähnliche Verbindung übergeht. Beim zehnstündigen Erhitzen von 1 Mol. Orthosulfoparatoluylsäure mit

12 Mol. Orcin auf 170° wurde anscheinend ein *Diorcinolderivat* erhalten, welches ein hellrothes, in Alkalien mit rother Farbe und grüner Fluorescenz lösliches Pulver darstellt. Die Reaction zwischen Orthosulfoparatoluylsäure (1 Mol.) und Hydrochinon (2 Mol.) vollzieht sich schwer. Erst nach 50stündigem Erhitzen des Gemisches der beiden Körper auf 185° wurde anscheinend ein *Dihydrochinonproduct* als compactes, braunes, in Wasser mit gelber Farbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliches Pulver ererhalten. Beim zweistündigen Erhitzen von Orthosulfoparatoluylsäure (1 Mol.) mit Pyrogallol (1 Mol.) entsteht ein *Paramethylsulfongalleïn*, $C_{20}H_{16}O_9S$, welches ein blauschwarzes, in Wasser mit gelber Farbe ziemlich leicht lösliches Pulver darstellt. Diese gelbe Farbe der verdünnten wässerigen Lösung geht auf Zusatz eines Tropfens Alkali in ein schönes Himmelblau über. Bei stärkerer Concentration verwandelt sich die blaue Farbe bald in ein schönes Purpurroth. Beim Stehen an der Luft entfärbt sich die alkalische blaue Lösung fast vollständig unter Abscheidung eines braunen Körpers. Beim einstündigen Erhitzen endlich von 1 Mol. Orthosulfoparatoluylsäure mit 4 Mol. Pyrogallol entsteht eine sechs Pyrogallolreste enthaltende Verbindung und stellt dieses *Hexapyrogallolparamethylsulfongalleïn* ein schwarzes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver dar. Seine verdünnte wässerige Lösung ist roth gefärbt, welche Farbe auf Zusatz eines Tropfens Alkali in ein schönes, verschwindendes Himmelblau übergeht. Beim längeren Stehen geht die blaue Farbe in roth, dann in braun und dann in gelb über, und schliefslich entfärbt sich die Lösung vollständig. *Wt.*

W. Raum. Ueber eine neue Classe cyklischer Jodverbindungen der Jodosogruppe aus Jodphenylessigsäure[1]). — Verfasser erhielt die *o-Jodphenylessigsäure*, $C_6H_4JCH_2COOH$, welche schon früher von Maberg u. Robinson[2]) beschrieben ist, auf folgende Weise: 100 g o-Jodtoluol wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflufsrohr versehenen Kolben auf 200° erhitzt, die berechnete Menge Brom dann langsam zutropfen gelassen, das Product gewaschen, vom freien Jod befreit, mit Wasserdampf destillirt, das aus dem Destillat in prächtig weifsen, bei 54° schmelzenden Krystallen sich abscheidende *o-Jodbenzylbromid* durch vierstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Cyankalium in das Nitril übergeführt und dieses mit rauchender Salzsäure verseift. Die so gewonnene *o-Jodphenylessigsäure* bildet, aus Wasser umkrystallisirt,

[1]) Ber. 27, 3232—3235. — [2]) Beilstein, Org. Chem. II, S. 845.

farblose, bei 110° schmelzende Nadeln. Durch Einleiten von Chlor in die verdünnte Chloroformlösung (20 g) der Säure (3 Thle.) erhält man das *Jodidchlorid* in gelben Krystallen, welches beim Zerreiben mit Wasser in eine ein weifses, in Aether unlösliches, unter Zersetzung bei 119° schmelzendes Pulver darstellende *Verbindung*, $C_8H_6O_2ClJ$, übergeht, die ein Chlorid bildet, welches zwischen einer o-Jodosoverbindung und einem Jodidchlorid die Mitte einnimmt und einen sechsgliedrigen Ring enthält. Aus der *p-Jodphenylessigsäure* wurde bis jetzt eine analoge Verbindung nicht erhalten. *Wt.*

Guido Banse. Ueber einige Abkömmlige des p-Cyantoluols[1]. — Aus dem p-Tolunitril sind direct einige Substitutionsproducte hergestellt worden. *m-Nitro-p-tolunitril*, $C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_3)$, aus p-Tolunitril und Salpetersäure, gelblich weifse Nadeln vom Schmelzp. 107°. *ω-Chlor-m-nitro-p-tolunitril*, $C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_2Cl)$, wird erhalten durch Nitrirung des p-Cyanbenzylchlorid, farblose Prismen, Schmelzp. 84°. Durch Reduction mit Salzsäure und Zinn entsteht *m-Amido-p-tolunitril*, $C_6H_3(CN)(NH_2)(CH_3)$, farblose, rhombische Prismen, Schmelzp. 81 bis 82°. *ω-Chlor-m-nitro-p-toluylsäureamid*, $C_6H_3(CONH_2)(NO_2)(CH_2Cl)$, weifse Nadeln, Schmelzp. 125°. Säureamid und ebenso Nitril geben verseift die zugehörige *ω-Chlor-m-nitro-p-toluylsäure*, $C_8H_6NO_4Cl$, Schmelzp. 140 bis 141°; das Baryumsalz bildet weifse Blättchen, das Silbersalz zersetzt sich bei 157°. Durch Erhitzen mit Anilin erhält man *ω-Anilido-m-nitro-p-toluylsäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, rothorange gefärbte Prismen, Schmelzp. 209°. Aus Chlornitrotolunitril mit Phenylhydrazin wird erhalten: *ω-Phenylhydrazido-m-nitro-p-tolunitril*, $C_{14}H_{12}N_4O_2$, dunkelrothe Nadeln, Schmelzp. 207°. Mit Phtalimidkalium entsteht *ω-Phtalimido-m-nitro-p-tolunitril*, $C_{16}H_9N_3O_4$, gelblich weifse Nadeln, Schmelzp. 194°. Zur Abspaltung des Phtalylrestes wurde mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Einschlufsrohr erhitzt. Es resultirte: *m-Nitro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_8H_8N_2O_4$, perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. 243°. Das salzsaure Salz der Säure schmilzt bei 249 bis 250°. Durch Kochen des Chlornitrotolunitrils mit Natriumacetat erhielt man: *Cyan-m-nitro-p-benzylacetat*, $C_{10}H_8N_2O_4$, gelbliche Nadeln, Schmelzp. 133°. Durch Verseifung dieses Acetates gelangt man zu dem *Cyan-m-nitro-p-benzylalkohol*, $C_8H_6N_2O_3$, gelblich weifse Nadeln, Schmelzp. 139°. Durch Reduction des Acetates entsteht *Cyan-m-amido-p-benzylalkohol*, $C_8H_8N_2O$, schwefelgelbe Nadeln, Schmelzp. 102 bis 103°. p-Cyanbenzylalkohol liefert,

[1]) Ber. 27, 2161—2172.

in rauchende Salpetersäure eingetragen, den *Cyan-o-nitro-p-benzylalkohol*, $C_8H_6N_2O_3$, glänzende Nadeln, Schmelzp. 138°. Aus diesem Alkohol wird durch Kalilauge die Nitrogruppe eliminirt: *Cyan-o-oxy-p-benzylalkohol*, $C_8H_7NO_2$, farblose Nadeln, Schmelzp. 169°. Durch Einwirkung von Brom auf p-Cyantoluol entsteht *p-Cyanbenzylbromid*, $C_8H_6NBr$, rhombische Prismen, Schmelzp. 115 bis 116°. Aus diesem Bromid erhält man durch Nitrirung *Nitro-p-cyanbenzylbromid*, $C_8H_5N_2O_2Br$, gelbe Nadeln oder Blättchen, Schmelzp. 106 bis 107°. p-Cyanbenzylchlorid wird durch Erhitzen mit Pottasche und Wasser übergeführt in *p-Cyanbenzylalkohol*, $C_8H_7NO$, farblose Blättchen oder Prismen, Schmelzp. 133 bis 134°. Der zugehörige *Benzoësäureester*, $C_{15}H_{11}NO_2$, schmilzt bei 123°. Der *Essigsäureester*, $C_{10}H_9NO_2$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 71 bis 72°. Durch Verseifung geht letzterer in die p-Oxymethylbenzoësäure über. Aus dieser wurde durch Nitrirung erhalten: *Dinitro-p-oxymethylbenzoësäure*, $C_8H_6N_2O_7$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 119 bis 120°. *L. H.*

A. Einhorn u. R. Willstaetter. Ueber die isomeren p-Methylendihydrobenzoësäuren [1]). — Es wurde nachgewiesen, dafs die von Einhorn u. Tahara [2]) durch Spaltung des Anhydroecgoninäthylesterjodmethylats mit Alkalien gewonnene *p-Methylendihydrobenzoësäure* vom Schmelzp. 33 bis 34°, für welche die Verfasser [3]) gefunden hatten, dafs ihr die Constitution einer *$\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure* zukommt, beim monatelangen Stehen oder auch beim 12stündigen Kochen mit wässeriger Natronlauge, abgesehen von theilweiser Verharzung, nicht verändert wird, dagegen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zuerst in die von Einhorn und Friedlaender [4]) aus den Jodmethylaten von R- und L-Ecgoninestern durch Spaltung mit Alkali dargestellte, bei 55 bis 56° schmelzende isomere *p-Methylendihydrobenzoësäure* und endlich beim längeren Kochen in eine *isomere, flüssige p-Methylendihydrobenzoësäure* übergeht. Zur Darstellung dieser *isomeren, flüssigen p-Methylendihydrobenzoësäure*, $C_8H_8O_2$, wurden 5 g $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Tahara (l. c.) 48 Stunden am Rückflufskühler mit 12 g in 25 ccm absolutem Alkohol gelöstem Kaliumhydroxyd gekocht, die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedunstet, die Lösung angesäuert, die ausgeschiedene ölige Säure mit Ligroïn extrahirt und nach

[1]) Ber. 27, 2823—2829. — [2]) Ber. 26, 324; JB. f. 1893, S. 1635. — [3]) Ann. Chem. 280, 96; s. das folgende Referat. — [4]) Ber. 26, 1482; JB. f. 1893, S. 1642.

dem Verdunsten des Ligroïns durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Die so erhaltene *p-Methylendihydrobenzoësäure* siedet unter 20 mm Druck bei ca. 160° völlig unzersetzt, stellt ein schwach gelblich gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Oel dar, erstarrt selbst in einer Kältemischung von — 20° nicht und ist in Ligroïn viel leichter löslich als die krystallisirenden Isomeren. Ihr *Kupfersalz* bildet einen amorphen, grünen, schwer löslichen, ihr *Silbersalz* einen amorphen, weifsen, aus siedendem Wasser in feinen Nädelchen krystallisirenden Niederschlag. Ihr *Baryumsalz* ist leicht löslich. Durch Behandeln unter sorgfältiger Kühlung mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und Eintragen des so gewonnenen Chlorids in bei 0° gesättigtes, wässeriges Ammoniak unter guter Kühlung wurde die flüssige p-Methylendihydrobenzoësäure in das *Amid*, $C_8H_9NO$, übergeführt, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist, aus wässeriger Lösung sich in farblosen, flachen Krystallblättern abscheidet und bei 90° schmilzt, während der Schmelzpunkt des von den Verfassern [1]) schon früher beschriebenen Amids der $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure bei 125,5° liegt. Das in analoger Weise dargestellte *Amid* der bei 55 bis 56° schmelzenden p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Friedlaender krystallisirt in feinen, glänzenden, weifsen Nädelchen und schmilzt bei 101 bis 102°. Bei der Perhydrirung der bei 55 bis 56° schmelzenden p-Methylendihydrobenzoësäure von Einhorn und Friedlaender entsteht die von den Verfassern [2]) schon früher beschriebene *(1,4)-Aethylcyklopentancarbonsäure*. *Wt.*

A. Einhorn u. R. Willstaetter. Ueber die p-Methylendihydrobenzoësäure [3]). — Die Verfasser wiesen nach, dafs die von Einhorn u. Tahara [4]) durch Spaltung des Anhydroecgoninäthylesterjodmethylats mit Natronlauge dargestellte p-Methylendihydrobenzoësäure die Constitution einer *$\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure* besitzt. Sie erhielten diese Säure nach dem von Einhorn und Tahara (l. c.) angegebenen Verfahren in folgender Weise: 50 g salzsaures Anhydroecgonin wurden mit ca. 700 g absolutem Alkohol und 125 g reiner Schwefelsäure drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit der annähernd berechneten Menge (175 g) Kaliumcarbonat versetzt und nach mehrtägigem Stehen die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen

---

[1]) Ann. Chem. 280, 123; siehe das folgende Referat. — [2]) Ann. Chem. 280, 140; siehe das folgende Referat. — [3]) Ann. Chem. 280, 96—159. — [4]) Ber. 26, 327 u. 329; JB. f. 1893, S. 1635.

Salzmasse abgesaugt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung mit festem Kaliumcarbonat gesättigt, der sich ausscheidende Anhydroecgoninester mit Aether extrahirt und durch Versetzen mit der berechneten Menge Jodmethyl (ca. 32 bis 34 g) unter Kühlung mit Wasser und Umschütteln mit Kaliumcarbonat in das Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat übergeführt, welches durch dreiviertelstündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge im Ueberschufs in Dimethylamin und $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure gespalten wurde. Durch Behandeln mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid und Eintragen des so erhaltenen Reactionsproductes in bei 0° gesättigtes, wässeriges Ammoniak wurde die $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure in das *Amid*, $C_8H_9NO$, übergeführt, welches in farblosen, stark glänzenden, zusammenhängenden, feinen, bei 125,5° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht, in Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslichen Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Das schon von Einhorn u. Tahara beschriebene *Dibromid der $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure*, $C_7H_7Br_2COOH$, wurde in der Weise dargestellt, dafs $^1/_2$ g (nicht mehr) der Säure in der zehnfachen Menge sorgfältig gereinigten und getrockneten Chloroforms gelöst und unter Kühlung und Umschütteln tropfenweise mit der Lösung der molekularen Menge Brom in Chloroform versetzt wurde. Beim freiwilligen Verdunsten der mit viel Ligroïn versetzten Flüssigkeit krystallisirt das *Dibromid* in kleinen, farblosen, kurzprismatischen und tafeligen Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether unter Zersetzung bei 135° schmelzen und in Soda gelöst Kaliumpermanganat momentan entfärben. Das *Tetrabromid der $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure*, $C_7H_7Br_4COOH$, entstand beim Behandeln einer Schwefelkohlenstofflösung der Säure mit einer Lösung von 4 Atomen Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstoff in der Kälte und wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und concentrirter Ameisensäure gereinigt. Es bildet farblose, kleine, unter Bräunung und Gasentwickelung bei 174 bis 175° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Eisessig und Ameisensäure in der Wärme ziemlich leicht, in Chloroform ziemlich schwer, in Ligroïn sehr schwer lösliche Kryställchen von pyramidalem Habitus. In Chloroform gelöst, entfärbt es Bromlösung nicht, dagegen entfärbt es, in Soda gelöst, Kaliumpermanganatlösung momentan. Durch Lösen mit 4 g Natriumcarbonat in ca. $^3/_4$ Liter Wasser und Reduciren mit 500 g 4 proc.

Natriumamalgam wurde die $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure (10 g) in die *$\Gamma^{\alpha}$-$\Delta^{2}$-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure*, $C_8H_{12}O_2$, übergeführt, welche ein zwischen 250 und 253° (uncorr.) siedendes farbloses Oel darstellt, das in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zu farblosen, stark lichtbrechenden, feinen Nadeln und länglichen Blättchen erstarrt. Die Säure wird, in Soda gelöst, durch Kaliumpermanganat in der Kälte und ebenso auch beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure vollständig zerstört. Auch gegen Ferricyankalium ist die Säure beim Kochen in alkalischer Lösung unbeständig. Die Lösung der Säure in Chloroform entfärbt Bromlösung nicht. Beim Kochen mit Wasser zersetzt die Säure sich nicht, dagegen erleidet sie als ungesättigte Säure mit $\Delta^{2}$-Doppelbindung beim Behandeln mit Aetzalkalien Umlagerung in die $\Delta^{1}$-Aethylcyklopentencarbonsäure. In kohlensauren Alkalien löst sich die Säure unter Entbindung von Kohlensäure auf. Das *Natriumsalz* krystallisirt in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *Silbersalz* bildet kleine, farblose, lichtempfindliche, in Wasser sehr schwer, in Ammoniak leicht lösliche Kryställchen. Das in Wasser leicht lösliche *Ammoniumsalz* dissociirt sich beim Kochen mit Wasser. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_2)_2Ca$, krystallisirt in langen, weifsen, radial angeordneten, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in warmem Wasser etwas leichter löslichen Nadeln. Das *Kupfersalz*, $(C_8H_{11}O_2)_2Cu$, bildet aus einem Aggregat schön tiefblauer, dünner Täfelchen bestehende Krystalle. Beim Kochen mit Wasser dissociirt es sich unter Abscheidung von Kupferoxyd. In wasserfreiem Zustande ist es dunkelgrün gefärbt. Das *Amid* der *$\Gamma^{\alpha}$-$\Delta^{2}$-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure*, $C_5H_6(C_2H_5)CONH_2$, in derselben Weise wie das Amid der $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure gewonnen, krystallisirt in farblosen, fettglänzenden, dünnen Täfelchen und Blättchen, welche unter vorhergehender Erweichung bei 158° schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich sind. Es destillirt unzersetzt, sublimirt in sehr schönen, feinen Nädelchen und entfärbt, in Soda gelöst, Kaliumpermanganatlösung momentan. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali liefert es nicht die zugehörige Säure, sondern vielmehr die bei 48° schmelzende *$\Delta^{1}$-Aethylcyklopentencarbonsäure*, deren Amid bei 134° schmilzt. Der *Methyläther der $\Gamma^{\alpha}$-$\Delta^{2}$-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure*, $C_5H_6(C_2H_5)COOCH_3$, wurde nach dem von Aschan[1])

---

[1]) Ann. Chem. 271, 239; JB. f. 1892, S. 1948 ff.

bei den hydrirten Benzoësäuren angegebenen Verfahren durch Behandeln der in 2½ Vol. Methylalkohol gelösten Hydrosäure (1 Vol.) mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Er bildet eine farblose, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt zwischen 210 und 220° (uncorr.) siedende, leicht bewegliche, auch in starker Kältemischung nicht krystallisirende Flüssigkeit von äufserst intensivem, anhaftendem, angenehmem, eigenthümlichem, sowohl an Benzoësäureäther, als auch an die Ester höherer Fettsäuren erinnerndem Geruch. Ein reines, krystallisirtes Dibromid der $\Gamma^{\alpha}$-$\Delta^2$-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure zu erhalten, gelang nicht. Beim Behandeln der Säure in Chloroformlösung mit 2 At. Brom entstand ein nicht krystallisirendes, harziges Oel, welches in der Kälte, in Soda gelöst, nur eine minimale Menge von Kaliumpermanganat entfärbte, also keine Doppelbindung mehr enthielt, wodurch die Existenz einer Doppelbindung in der Hydrosäure, $C_8H_{12}O_2$, bewiesen ist. Die durch Hydrirung der $\Delta^{2,4}$-p-Methylendihydrobenzoësäure mit der 100fachen Menge 4proc. Natriumamalgams gewonnene $\Gamma^{\beta}$-$\Delta^2$-1,4-*Aethylcyklopentencarbonsäure*, $C_5H_6(C_2H_5)COOH$, stellt ein nahezu farbloses Oel von intensivem Fettgeruch dar; ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan, und ihre Chloroformlösung entfärbt Brom. Das *Amid*, $C_5H_6(C_2H_5)CONH_2$, krystallisirt in glänzenden, dünnen Blättchen und Nadeln, schmilzt bei 185° und entfärbt, in sodahaltigem Wasser gelöst, Kaliumpermanganatlösung momentan. Die $\Delta^1$-1,4-*Aethylcyklopentencarbonsäure*, $C_5H_6(C_2H_5)COOH$, entsteht sowohl bei der Reduction der p-Methylendihydrobenzoësäure mit Natriumamalgam in der Wärme, als auch beim Erhitzen der $\Delta^2$-Säure mit kaustischen Alkalien, und wird endlich auch durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der gebromten Aethylcyklopentancarbonsäure gewonnen. Sie destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt zwischen 254 und 260° (uncorr.), stellt ein farbloses Oel dar und krystallisirt in farblosen, geruchlosen, glänzenden Blättchen und Täfelchen. Sie schmilzt nicht scharf zwischen 47 und 50° und ist in Alkohol, Aether, Ligroin und den meisten anderen Lösungsmitteln sehr leicht, in heifsem Wasser schwer, in kaltem Wasser nicht löslich. Ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan, ihre Lösung in Chloroform entfärbt Brom. Zum Unterschiede von der $\Delta^2$-Säure und in Analogie mit der $\Delta^1$-Tetrahydro-p-toluylsäure ist die $\Delta^1$-Aethylcyklopentencarbonsäure gegen Ferricyankalium beim Kochen in alkalischer Lösung beständig. Das *Natriumsalz* der $\Delta^1$-Säure ist schwerer löslich, als das der flüssigen $\Delta^2$-Säure. Das *Calcium-*

*salz*, $(C_8H_{11}O_2)_2Ca . 4 H_2O$, bildet mikroskopische, lange, verzweigte, zu Bündeln und kugeligen Aggregaten vereinigte, zum Theil ganz dünne Nadeln und ist in Alkohol schwer, in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser nur wenig schwerer löslich. Das *Kupfersalz* wurde in dunkelblauen Krystallblättchen erhalten. Das *Amid*, $C_5H_6(C_2H_5)CONH_2$, schmilzt bei 134 bis 135° und gleicht in seinem Habitus und seinen Löslichkeitsverhältnissen den beiden isomeren $\Delta^2$-Säureamiden; im Gegensatz zu denselben schmilzt es beim Erhitzen mit Wasser. Es kann auch unzersetzt destillirt werden. Der *Methyläther der $\Delta^1$-1,4-Aethylcyklopentencarbonsäure*, $C_5H_6(C_2H_5)COOCH_3$, destillirt fast vollständig bei 210 bis 220° (uncorr.) als farblose, leicht bewegliche, anhaftend riechende Flüssigkeit und gleicht im Geruch, wie in sämmtlichen übrigen Eigenschaften dem $\Gamma^\alpha$-$\Delta^2$-Aethylcyklopentencarbonsäureester. Die *1,4-Aethylcyklopentancarbonsäure (Aethylpentamethylencarbonsäure)*, $C_5H_8(C_2H_5)COOH$, wurde aus der $\Delta^2$-Aethylcyklopentencarbonsäure, einmal durch Reduction mit Natriumamalgam in der Wärme unter Einleiten von Kohlensäure, ferner durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohre auf 200°, sowie endlich noch durch Erhitzen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und darauf folgende Behandlung des gebildeten Hydrobromids mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt. Sie ist ein farbloses, ziemlich consistentes, stark lichtbrechendes, in einer Kältemischung von —20° nur teigartige Consistenz annehmendes, zwischen 245 und 248° (uncorr.) siedendes Oel mit einem an höhere Fettsäuren erinnernden Geruch. Ihre Dämpfe besitzen scharfen, unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch. Die Säure verflüchtigt sich schon weit unter ihrem Siedepunkte und ist auch leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihre Lösung in Soda wird durch eine Spur Kaliumpermanganatlösung in der Kälte roth gefärbt; erst nach sehr langem Stehen oder rascher beim Erhitzen tritt allmählich Entfärbung ein, woraus hervorgeht, dafs die Säure keine Doppelbindung enthält, sondern perhydrirt ist. Die Lösung der Säure in Chloroform entfärbt Brom nicht, auch gelang es nicht, Bromwasserstoff an die gesättigte Säure anzulagern, was beweist, dafs die 1,4-Aethylcyklopentancarbonsäure nicht etwa ein Ringsystem nach Art der p-Methylendihydrobenzoësäure, indessen ohne Doppelbindungen, enthalten kann. Denn wäre letzteres der Fall, so müfste das Ringsystem durch Bromwasserstoff gesprengt werden, wie bei der p-Methylendihydrobenzoësäure. Die 1,4-Aethylcyklopentancarbonsäure ist eine ziemlich starke Säure, welche Lackmus röthet und aus Carbonaten Kohlensäure freimacht. Das

*Ammoniumsalz* dissociirt sich in der Wärme. Das *Silbersalz* bildet schöne, farblose, verästelte Krystallaggregate. Das *Kupfersalz*, welches als hellblauer, flockiger, dann hellgrün und körnig werdender Niederschlag erhalten wird, ist in Wasser auch in der Wärme unlöslich und bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, wodurch es sich von den dabei Kupferoxyd abscheidenden Kupfersalzen der Aethylcyklopentencarbonsäuren unterscheidet. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_2)_2Ca$, krystallisirt in schneeweifsen, feinen, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslichen Nadeln. Es scheint in ähnlicher Weise, wie Aschan[1]) es von dem Calciumsalz der Heptanaphtensäure angiebt, in zwei Modificationen zu existiren. Das *Amid*, $C_5H_8(C_2H_5)CONH_2$, bildet schöne, feine, stark lichtbrechende, bei 195° unter vorherigem Erweichen schmelzende, in Wasser in der Kälte sehr schwer, in der Wärme ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln und Blättchen. Der *Methyläther*, $C_5H_8(C_2H_5)COOCH_3$, stellt eine vollständig zwischen 200 und 202° destillirende, farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit äufserst intensivem, angenehmem Fruchtäthergeruch dar, welcher stark an Amylacetat und vielleicht auch ein wenig an Menthol erinnert. Durch Bromiren nach der Volhard'schen[2]) Methode gemäfs der Gleichung: $3C_5H_8(C_2H_5)COOH + P + Br_{11} = 3C_5H_7Br(C_2H_5)COBr + PO_3H + 5HBr$ wird die Aethylcyklopentencarbonsäure leicht in die 1,4-α-*Monobromäthylcyklopentancarbonsäure*, $C_5H_7Br(C_2H_5)COOH$, übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus heifser Ameisensäure in farblosen, stark lichtbrechenden, bei 94° unzersetzt schmelzenden, in Alkohol, Aether, Ligroin, Eisessig und heifsem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol schwerer, in Wasser fast nicht löslichen Nädelchen, und ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte erst nach einstündigem Stehen. Beim Erhitzen mit Chinolin geht sie unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die oben beschriebene $\Delta^1$-Aethylcyklopentencarbonsäure über, deren Amid bei 134° schmilzt. Das schon von Einhorn und Tahara (l. c.) durch dreistündiges Erhitzen der p-Methylendihydrobenzoësäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellte und unter Gasentbindung bei 153° schmelzende *Dihydrobromid der p-Methylendihydrobenzoësäure ($\Delta^3$-Dibromtetrahydro-p-toluylsäure)*, $C_8H_{10}Br_2O_2$, wurde durch Reduction mit

---

[1]) Ber. 23, 872; JB. f. 1890, S. 1791 ff. — [2]) Ann. Chem. 242, 141; JB. f. 1887, S. 1561 ff.

Zinkstaub und Eisessig in die *Δ³-Tetrahydro-p-toluyl*säure übergeführt, welche unter gewöhnlichem Drucke bei 243 bis 245° (uncorr.) siedet und deren *Amid* lange, bei 117° schmelzende Nadeln bildet. Bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam in amylalkoholischer Lösung geht die Δ³-Tetrahydro-p-toluylsäure in die der Aethylcyklopentancarbonsäure isomere flüssige *(Γβ)-Hexahydro-p-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_2$, über, so dafs also aus der p-Methylendihydrobenzoësäure auf verschiedenen Wegen der Reduction zwei verschiedene perhydrirte Säuren $C_8H_{14}O_2$ erhalten werden. Diese flüssige (Γβ)-Hexahydro-p-toluylsäure bildet ein farbloses Oel von intensivem, unangenehmem Geruch nach höheren Fettsäuren. Ihr *Amid*, $C_6H_{10}(CH_3)CONH_2$, krystallisirt in feinen, bei 176 bis 178° unter vorherigem Erweichen schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen Blättchen und Nadeln. Diese flüssige, aus der p-Methylendihydrobenzoësäure gewonnene (Γβ)-Hexahydro-p-toluylsäure erwies sich als identisch mit der von W. Markownikoff[1]) bei der Reduction der p-Toluylsäure erhaltenen flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure. Bezüglich der an die hier beschriebenen Versuche geknüpften theoretischen Erörterungen mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Wt.*

H. Finkenbeiner. Ueber optisch actives Zimmtsäuredichlorid[2]). — In Ergänzung der früheren Mittheilung von C. Liebermann und H. Finkenbeiner[3]) über optisch actives Zimmtsäuredichlorid theilt Verfasser mit, dafs sich ein Ansatz von 45 g Säure, 40 g Strychnin und 500 ccm Alkohol von 99,5 Proc. als besonders zweckmäfsig erwiesen hat. Hierbei schied sich nach ca. 40stündigem Stehen so viel Strychninsalz in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab, dafs nach Zerlegung desselben ca. ein Fünftel des angewendeten Zimmtsäuredichlorids an hoch polarisirender Säure gewonnen wurde. Letztere hatte bereits das Drehungsvermögen $\alpha_D = +56^0$ und erreichte, nochmals in dem angegebenen Verhältnisse mit Strychnin und Alkohol angesetzt, die endgültige Grenze $\alpha_D = +66{,}5^0$. Die Strychninsalzmutterlauge der Säure $\alpha_D = +56^0$ lieferte als nächst auskrystallisirende Fraction linksdrehende Säure, durchschnittlich $\alpha_D = -12^0$. Von da ab erfolgten die Ausscheidungen von Strychninsalz viel langsamer und spärlicher als bei der Rechtssäure. Nachdem sich schliefslich so viel Salz abgeschieden hatte, dafs durch die Zerlegung des-

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 64; J. russ. phys.-chem. Ges. 1893, I, S. 631—654; siehe diesen JB., S. 1429 ff. — [2]) Ber. 27, 889—890. — [3]) Ber. 26, 833; JB. f. 1893, S. 1304.

selben ein Viertel oder ein Fünftel der angewendeten Säure erhalten wurde, wurde diese freigemacht und wieder von Neuem mit Strychnin angesetzt, wodurch es auch hier gelang, nach vier Fractionen zum Höhepunkte $\alpha_D = -65,9^0$ zu gelangen. Bei Versuchen, optisch active Säuren mit inactiven Basen zu combiniren, um durch Einhängen von Krystallen der so entstandenen activen Salze in Lösungen der betreffenden Basen und nicht drehender Säure actives Material zu erhalten, blieb die Säure der auskrystallisirenden Fractionen stets inactiv. Besonders geeignet zu diesem Zwecke erschienen das Anilin- und Chinolinsalz des Zimmtsäuredichlorids. Ebenso wie das Strychnin lieferten auch Anilin und Chinolin in jedem Verhältnifs von Säure zu Base stets das neutrale Salz. Aufser mit Strychnin wurde die Trennung der beiden optisch activen Modificationen des Zimmtsäuredichlorids noch mit den optisch activen Alkaloiden: Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Narcotin, Morphin und Cocain versucht, welche aber keine oder nur schlecht krystallisirende Salze lieferten. Von den Estern des Zimmtsäuredichlorids krystallisirt der *Methyläther* gut und schmilzt bei 100 bis 101°, während der *Aethyläther* flüssig ist. Diese Ester sind, aus optisch inactivem Zimmtsäuredichlorid dargestellt, inactiv, aus den optisch activen Säuren dargestellt optisch activ mit dem gleichen Vorzeichen wie die Säure. Die Säure $\alpha_D = +66,5^0$ ergab z. B. den Methyläther mit der Drehung $\alpha_D = +61,9^0$ und den Aethyläther mit der Drehung $\alpha_D = +64,1^0$.
*Wt.*

A. Stavenhagen und H. Finkenbeiner. Verhalten von Zimmtsäuredichlorid gegen Mikrophyten [1]). — Im Hinblick auf die von C. Liebermann und H. Finkenbeiner [2]) ausgeführte Zerlegung des Zimmtsäuredichlorids in die optisch activen Modificationen untersuchten die Verfasser die Einwirkung von *Aspergillus fumigatus* auf *inactives Zimmtsäuredichlorid*, und es gelang ihnen durch vierwöchentliche Behandlung desselben mit diesem Mikrophyten eine Säure zu erhalten, welche das Drehungsvermögen $\alpha_D = +1^0$ zeigte. Durch dreiwöchentliche Behandlung von *Zimmtsäuredichlorid* mit *Hefe* erhielten sie sogar eine Säure von dem Drehungsvermögen $\alpha_D = +2,8^0$. Die Hefepilze waren während dieser Zeit nicht nur lebendig geblieben, sondern hatten sich auch bedeutend vermehrt, obwohl sich deutlich nachweisbare Mengen von Chlorstyrol und Salzsäure gebildet hatten. Ganz in derselben Weise, aber ohne Zusatz von Hefe behandeltes Zimmtsäure-

---

[1]) Ber. 27, 456—457. — [2]) Ber. 26, 833; JB. f. 1893, S. 1304.

dichlorid zeigte nach drei bis vier Wochen ebenfalls geringen Zerfall in Chlorstyrol, wobei aber keine optisch active Säure entstand. *Wt.*

R. Hirsch. Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch activen Modificationen [1]). — Die Untersuchung einer Reihe von Salzen des Zimmtsäuredibromids sowohl mit einfacheren aromatischen Basen, wie Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin, Piperidin, als auch mit optisch activen Alkaloiden, wie Cinchonin, Brucin, Conchinin, Cinchonidin, ergab, dafs die Salze dieser Basen meist so zusammengesetzt sind, dafs auch dann 1 Mol. Base auf 1 Mol. Säure kommt, wenn erstere, wie bei den in Rede stehenden Alkaloiden zwei Stickstoffatome enthält, und selbst wenn die Menge der Säure beträchtlich über das Verhältnifs 1 : 1 angewendet wird. Nur beim Pyridin wurde ein saures Salz, beim Toluidin und Piperidin aufser den neutralen auch die sauren Salze aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base erhalten. Eine Trennung des Zimmtsäuredibromids in die optisch activen Modificationen aus den aus optisch activer Säure, unter Anwendung optisch inactiver Basen, dargestellten Salzen gelang nicht. Von den optisch activen Alkaloiden gab, wie auch schon Erlenmeyer [2]) gefunden, Cinchonin nicht besonders günstigen Erfolg, besser verhielt sich das Brucin, sehr gute Resultate lieferte das Cinchonidin. Hierbei ergab es sich, dafs das optische Vorzeichen des angewendeten Alkaloids keineswegs die Ausscheidung des Salzes der Säure von entgegengesetztem Vorzeichen bedingt, vielmehr auch häufig der umgekehrte Fall eintritt. So scheidet das stark linksdrehende Cinchonidin in Benzollösung das Salz der linksdrehenden Säure zuerst aus. Die Anreicherung des Drehungsvermögens wurde zum Theil nach dem Vorgange von Liebermann durch wiederholte partielle Salzbildung, zum Theil auch nach den Angaben von Erlenmeyer (l. c.) durch Umkrystallisiren oder Auskochen der Salze mit Alkohol oder Benzol bewerkstelligt. Die Salze des Zimmtsäuredibromids mit den inactiven Basen wurden aus absolut alkoholischer Lösung gewonnen, mit Ausnahme des aus Benzollösung dargestellten Anilinsalzes. Das α- und β-Naphtylaminsalz wurden aus Benzol umkrystallisirt. Bei der Darstellung der Salze wurde im Allgemeinen so verfahren, dafs Säure und Base, jede für sich in dem in der Kälte erreichbaren Minimum von Alkohol resp. Benzol gelöst wurden. Das auf solche Weise gewonnene *phenyl-αβ-dibrompropionsaure Anilin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_6H_5NH_2$, bildet

---

[1]) Ber. 27, 883—888. — [2]) Ber. 26, 1659; JB. f. 1893, S. 1305.

bei 112° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliche Nadeln. Das *neutrale phenyl-αβ-dibrompropionsaure p-Toluidin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_7H_7NH_2$, wird in mikroskopischen, bei 130° schmelzenden Kryställchen erhalten. Das *saure phenyl-αβ-dibrompropionsaure p-Toluidin*, $(C_9H_8Br_2O_2)_2 . C_7H_7NH_2$, schmilzt bei 133°. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure Chinolin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_9H_7N$, erscheint in grofsen, durchsichtigen, bei 118° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Krystallen. Das *saure, phenyl-αβ-dibrompropionsaure Pyridin*, $(C_9H_8Br_2O_2)_2 . C_5H_5N$, bildet rhombische, bei 138° schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche Krystalle. Das *neutrale phenyl-αβ-dibrompropionsaure Piperidin*, $C_9H_8Br_2N_2 . C_5H_{11}N$, wurde in mefsbaren, bei 120° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer löslichen Krystallen, das *saure phenyl-αβ-dibrompropionsaure Piperidin*, $(C_9H_8Br_2O_2) . C_5H_{11}N$, in grofsen, ebenfalls mefsbaren, bei 125° schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslichen Krystallen erhalten. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure α-Naphtylamin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_{10}H_7NH_2$, erscheint in mikroskopischen, bei 115° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Kryställchen. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure β-Naphtylamin* schmilzt bei 142° und besitzt sonst ganz die gleichen Eigenschaften, wie das α-Naphtylaminsalz. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure Cinchonin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_{19}H_{22}N_2O$, ergab bei der Zerlegung nur eine Säure von dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -16{,}1^{\circ}$. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure Brucin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_{23}H_{26}N_2O$, schmilzt bei 88°, ist in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, in Aether unlöslich und giebt sofort eine Säure mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = +21{,}5^{\circ}$ und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol schliefslich eine Säure mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = +64^{\circ}$. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure Conchinin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2$, fällt aus der absolut alkoholischen Lösung in wasserhellen, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heifsem Alkohol und Benzol leicht löslichen, bei 110° schmelzenden Krystallen aus, giebt aber nur eine Säure von dem Drehungsvermögen $\alpha_D = +9{,}56^{\circ}$. Das *phenyl-αβ-dibrompropionsaure Cinchonidin*, $C_9H_8Br_2O_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2$, endlich krystallisirt in feinen, in Alkohol und Aether sehr leicht löslichen, bei 120° schmelzenden Nadeln. Aus demselben erhält man eine Säure mit dem anfänglichen Drehungsvermögen $\alpha_D = -14{,}4^{\circ}$ und nach mehrmaligem Auskochen mit Benzol schliefslich eine Säure mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = -63{,}6^{\circ}$. Der grofse Werth des Aus-

kochens mit Benzol für die Steigerung des Drehungsvermögens ist hieraus ersichtlich. *Wt.*

Loth. Meyer jun. und O. Stein. Ueber die Zerlegung der Phenyldibrombuttersäure in ihre optisch activen Modificationen[1]. — Die zu den Versuchen verwendete *Phenyldibrombuttersäure* (Phenylisocrotonsäuredibromid) wurde nach den Angaben von Fittig und Jayne[2], sowie nach den von Obermüller und Schiffer[3]) dargestellt und erwies sich als optisch inactiv. Zu ihrer Zerlegung in ihre optisch activen Modificationen wurde Brucin an Stelle von Strychnin verwendet. Beim Behandeln einer in der Kälte hergestellten Lösung von 1 Mol. Phenyldibrombuttersäure in absolutem Alkohol mit einer in der Wärme hergestellten, nachher aber sorgfältig wieder abgekühlten Lösung von 1 Mol. Brucin in absolutem Alkohol krystallisirte zuerst das *Brucinsalz der Rechts-Phenyldibrombuttersäure*, $C_{10}H_{10}Br_2O_2 . C_{23}H_{26}N_2O_4$, aus, welches aus wasserfreiem Alkohol in glänzenden, wasserklaren Stäbchen auskrystallisirt, in Wasser so gut wie unlöslich ist und bei ungefähr 120° unter völliger Zersetzung schmilzt. Die aus demselben vermittelst verdünnter Salzsäure abgeschiedene *Rechts-Phenyldibrombuttersäure*, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, besaſs im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften, wie die optisch inactive Säure, zeigte aber ein optisches Drehungsvermögen von $\alpha_D = + 49,8^0$. Die aus dem in der Mutterlauge vorhandenen leicht löslichen Brucinsalze abgeschiedene *Links-Phenyldibrombuttersäure* zeigte ebenfalls keine weiteren Unterschiede von der inactiven Säure, dagegen ein optisches Drehungsvermögen von $\alpha_D = - 51,1^0$. Bei Anwendung von $^1/_2$ Mol. Brucin auf 1 Mol. Säure wurde eine *Rechts-Phenyldibrombuttersäure* mit dem optischen Drehungsvermögen $\alpha_D = + 83,8^0$, und durch fractionirte Krystallisation des Brucinsalzes der Rechts-Phenyldibrombuttersäure sogar eine Säure erhalten, welche das optische Drehungsvermögen $\alpha_D = 88,3^0$ zeigte. Ob damit schon das höchste (constante) Drehungsvermögen erreicht ist, konnte noch nicht entschieden werden. Sehr bemerkenswerth ist, daſs das Drehungsvermögen der Phenyldibrombuttersäure ($\alpha_D = + 88,3^0$) beträchtlich dasjenige der Phenyldibrompropionsäure ($\alpha_D = + 67,5^0$) übersteigt, was vielleicht mit der längeren Seitenkette in Beziehung steht. *Wt.*

F. W. Küster und A. Stallberg. Ueber einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile[4]. —

---

[1]) Ber. **27**, 891—894. — [2]) Ann. Chem. **216**, 107; JB. f. 1882, S. 967 f. — [3]) Ann. Chem. **268**, 71; JB. f. 1892, S. 1613. — [4]) Ann. Chem. **278**, 207—223.

Bei dem Versuche, die drei möglichen Mesitylencarbonsäuren aus ihren Nitrilen, den Cyanmesitylenen, zu gewinnen, fanden die Verfasser, dafs die Verseifung schon des ersten dieser Cyanide, des β-Isodurylsäurenitrils, zu der entsprechenden Säure auf keine Weise erreicht werden kann. Zu dem Tetramethylbenzonitril [1]) und dem Pentamethylbenzonitril [2]), welche bisher die beiden einzigen aromatischen Nitrile waren, deren Verseifung auf keine Weise erreicht worden, käme jetzt also als drittes noch das β-Isodurylsäurenitril. Betrachtet man die Formeln dieser drei Verbindungen, so fällt es auf, dafs bei allen dreien die dem Cyan benachbarten Benzolkohlenwasserstoffe durch Methyl substituirt sind, und es liegt der Gedanke daher nahe, dafs gerade diese Alkyle die Cyangruppe vor der Einwirkung der verseifenden Agentien schützen. Durch Einführung anderer, namentlich negativer Atomgruppen an Stelle der noch vorhandenen beiden Benzolwasserstoffe gelang es aber, die Verseifbarkeit des β-Isodurylsäurenitrils zu beeinflussen. Sowohl das aus demselben dargestellte Mono-, als auch das Dinitro-β-isodurylsäurenitril liefsen sich verseifen. Das zu den Versuchen verwendete Mesitylen wurde in der Weise gewonnen, dafs das Gemisch von 300 ccm käuflichem, bei 56 bis 58° siedendem Aceton mit 450 ccm kalter, schwach verdünnter Schwefelsäure (300 ccm rohe, concentrirte Schwefelsäure und 150 ccm Wasser) nach 24 stündigem Stehen destillirt und aus dem zwischen 150 und 200° übergehenden Destillate das Mesitylen durch Fractioniren über Natrium im reinen Zustande mit dem Siedepunkte 163 bis 167° erhalten wurde. Das Mesitylen wurde nach den Angaben von G. Schulz [3]) in Nitromesitylen, dieses in Mesidin und das Mesidin nach dem Sandmeyer'schen [4]) Verfahren in β-Isodurylsäurenitril übergeführt, wobei noch in geringer Menge bei 70 bis 71° schmelzendes Mesitol entsteht, welches durch Natronlauge, worin es löslich ist, von dem β-Isodurylsäurenitril getrennt wird. Das *β-Isodurylsäurenitril*, $C_6H_2(CH_3)_3CN$, krystallisirt aus Benzin und Petroläther in grofsen, farblosen, bei 55° schmelzenden Tafeln und geht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in das *Nitro-β-isodurylsäurenitril*, $C_6H(CH_3)_3(CN)(NO_2)$, über, welches aber zweckmäfsiger aus dem Dinitromesitylen dargestellt wird. Durch vorsichtiges Eintragen von Mesitylen (90 ccm) in rauchende Salpetersäure (50 ccm) und Ausfällen des Reactions-

---

[1]) Ber. 17, 1914; JB. f. 1884, S. 729 ff. — [2]) Ber. 18, 1824; JB. f. 1885, S. 908 ff. — [3]) Ber. 17, 477; JB. f. 1884, S. 853. — [4]) Ber. 17, 2653; JB. f. 1884, S. 467 f.

productes mit Wasser wurde das Dinitromesitylen in weifsen Flocken erhalten und nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das so gewonnene Dinitromesitylen (100 g) durch 20 stündiges Erhitzen mit Ammoniak (100 g) von 30 Proc. und absolutem Alkohol (300 g) im Autoclaven auf 100° in Nitroamidomesitylen und dieses nach dem Sandmeyer'schen Verfahren leicht in Nitro-$\beta$-isodurylsäurenitril umgewandelt. Das so gewonnene *Nitro-$\beta$-isodurylsäurenitril* siedet unter 750 mm Druck unzersetzt bei 277,5° und wird durch sechsstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° zu dem *Nitro-$\beta$-isodurylsäureamid*, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(CONH_2)$, verseift, welches in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser und Benzin schwer lösliche, bei 158° schmelzende und schon bei 135° rasch sublimirende Blätter oder Prismen bildet. Die aus demselben gewonnene *Nitro-$\beta$-isodurylsäure*, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(COOH)$, krystallisirt gut aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 182°. Das *Silbersalz* derselben bildet einen weifsen, körnig krystallinischen Niederschlag, das *Baryumsalz* ein weifses, feinkörniges Krystallpulver. Der durch 15 Minuten langes Erwärmen des Silbersalzes mit Jodmethyl und Methylalkohol dargestellte *Methyläther* krystallisirt in weifsen, bei 50° schmelzenden Nädelchen. Das bei der Reduction des Nitro-$\beta$-isodurylsäurenitrils mit Zinnchlorür entstehende *Amido-$\beta$-isodurylsäurenitril*, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)(CN)$, wird, aus wässerigem Alkohol krystallisirt, in durchsichtigen, langen, sehr feinen, bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten. Das aus demselben nach dem Sandmeyer'schen Verfahren gewonnene *Mesitylendicarbonsäurenitril*, $C_6H(CH_3)_3(CN)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, sternförmig gestellten, bei 142° schmelzenden Prismen. Dasselbe zu verseifen, gelang auf keine Weise. Durch rauchende Salpetersäure wird es in das bei 118° schmelzende *Nitromesitylendicarbonsäurenitril*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)(CN)_2$, übergeführt. Mit rauchender Salpetersäure läfst sich das oben beschriebene Nitro-$\beta$-isodurylsäurenitril nicht weiter nitriren, wohl aber durch starkes Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Das so gewonnene *Dinitro-$\beta$-isodurylsäurenitril*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(CN)$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in weifsen, glänzenden, bei 178° schmelzenden Nädelchen. Es läfst sich durch 12 stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 210° verseifen, und die hierbei entstehende *Dinitro-$\beta$-isodurylsäure*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(COOH)$, schmilzt bei 228°. Ihr *Silbersalz* bildet einen weifsen, feinkörnigen Niederschlag. Das *Dinitro-$\beta$-isodurylsäureamid* ist in siedendem

Benzol löslich, in siedendem Alkohol und Aether unlöslich und schmilzt bei 198°. Durch 12stündiges Erhitzen des Dinitronitrils mit alkoholischem Schwefelammonium in einer Druckflasche auf 100° in *Nitroamido-β-isodurylsäurenitril*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)(NH_2)(CN)$, umgewandelt, welches bei 230° schmilzt und nach dem Sandmeyer'schen Verfahren leicht in das schon oben erwähnte, bei 118° schmelzende Nitromesitylendicarbonsäurenitril übergeführt wird. Dieses liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür *Amidomesitylendicarbonsäurenitril*, $C_6(CH_3)_3(NH_2)(CN)_2$, welches aus Alkohol in glänzend weifsen, bei 261° schmelzenden Blättchen krystallisirt und durch Behandeln nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in das aus Alkohol in glänzenden, weifsen, bei 165° schmelzenden Nädelchen krystallisirende *Mesitylentricarbonsäurenitril*, $C_6(CH_3)_3(CN)_3$, übergeht, welches zu verseifen auf keine Weise gelang. *Wt.*

L. Edeleanu und A. Zaharia. Einige Derivate der Zimmtsäure [1]). — Die Verfasser liefsen Zimmtsäurechlorid nach der Methode von Schotten und Baumann bei Gegenwart von Kalilauge und unter Schütteln auf Amine und Phenole einwirken. Die entstandenen Verbindungen wurden aus Alkohol umkrystallisirt. *Cinnamyl-p-jodanilid*, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_6H_4.J$ (1,4), schmilzt bei 204° und löst sich schwer in Alkohol. *Cinnamyl-o-toluidid*, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (1,2), schmilzt bei 167°; *Cinnamyl-p-toluidid* bei 168°; *Cinnamyl-p-xylidid*, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH(1).C_6H_3.(CH_3)_2$ (3,4), schmilzt bei 175 bis 176°. Das Chlorid der Phenyldibrompropionsäure giebt mit Ammoniak in heftiger Reaction das *Phenyldibrompropionamid*, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CONH_2$, das in Alkohol sehr wenig löslich ist und daraus in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 217° krystallisirt. Mit Anilin giebt das Chlorid gleichfalls in heftiger Reaction neben einer krystallinischen, in Alkohol leicht löslichen Verbindung das *Phenyldibrompropionsäureanilid*, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.NH.C_6H_5$, mit dem Schmelzp. 174°. — Mit secundären und tertiären Aminen reagirt Zimmtsäurechlorid nicht. Mit Methylanilin und Dimethylanilin in alkalischer Emulsion giebt das Chlorid *Zimmtsäureanhydrid* [2]), $(C_9H_7O)_2O$; dieses bildet glänzende Krystalle vom Schmelzp. 135°, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol. Die Verfasser sind der Ansicht, dafs sich das Cinnamylchlorid zunächst an das Dimethylanilin anlagere, $C_6H_5N(CH_3)_2 + C_9H_7OCl = (C_9H_7O)(C_6H_5)N(CH_3)_2Cl$; das intermediär ent-

[1]) Buletinul societătii de sciinte fizice din Bucuresci 3, 80—86; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 208—209. — [2]) JB. f. 1852, S. 447; f. 1888, S. 2250.

standene Dimethylphenylcinnamylammoniumchlorid werde dann durch Kali in Chlorkalium, Zimmtsäureanhydrid und Dimethylanilin zerlegt: $2[(C_9H_7O)(C_6H_5)N(CH_3)_2Cl] + 2KOH = 2KCl + H_2O + (C_9H_7O)_2O + 2C_6H_5N(CH_3)_2$. Doch darf man wohl dem Zweifel Raum geben, ob die Mitwirkung des Amins überhaupt nöthig ist und die Reaction nicht auch beim Schütteln mit Kalilauge allein eintritt. — Auf *Phenole* wirkt das Zimmtsäurechlorid viel schwächer ein als auf Amine, und die Gegenwart von Kali begünstigt die Reaction nicht, so dafs man die Lauge oft besser wegläfst. Es wurden folgende Ester erhalten: 1. *Zimmtsäure-o-tolylester*, $C_8H_7.CO.OC_6H_4.CH_3$ (1,2), mittelst Orthokresol; er schmilzt bei 85°. 2. *Zimmtsäure-p-tolylester* [1]), Schmelzp. 60°, mit Parakresol. 3. Ein Ester vom Schmelzp. 125° mit *Brenzcatechin* [2]). 4. Ein Ester vom Schmelzp. 113 bis 114° mit *Resorcin*. 5. Ein bei 186 bis 187° schmelzender Ester mit *Hydrochinon*. 6. Ein bei 111° schmelzender *α-Naphtylester*. *O. H.*

C. Liebermann. Weitere Untersuchungen über die Allozimmtsäure [3]). — Bezüglich des schon früher von ihm [4]) beschriebenen *Allozimmtsäuremethylesterdibromids*, $C_9H_7(CH_3)Br_2O_2$, wies Verfasser darauf hin, dafs seine Darstellung besser gemäfs den Angaben von J. Wislicenus [5]) durch Eintragen des Esters in eine Schwefelkohlenstofflösung von Brom in starkem Ueberschufs gelingt. Derselbe geht ebenso wie Zimmtsäureesterdibromid in Phenylpropiolsäure über. Das ebenfalls nach den Angaben von J. Wislicenus (l. c.) dargestellte *Allozimmtsäuredibromid*, $C_9H_8Br_2O_2$, bildet ein schneeweifses Pulver, schmilzt im reinen Zustande bei 91 bis 93° und unterscheidet sich in seinen äufseren Eigenschaften auf das Schärfste von dem ihm stereoisomeren Zimmtsäuredibromid. Die Schmelzpunktsdifferenz der beiden Körper beträgt 110°. Während Zimmtsäuredibromid in Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlöslich ist, löst sich das Allozimmtsäuredibromid darin schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf. Die chemischen Eigenschaften des Allozimmtsäuredibromids sind ganz die gleichen wie die des Zimmtsäuredibromids. Es löst sich in Soda, scheidet beim Kochen mit Wasser und Soda im Ueberschufs Bromstyrol ab, entfärbt Kaliumpermanganatlösung und zerfällt überhaupt etwas leichter wie das Zimmtsäuredibromid. Das Allozimmtsäuredibromid in Zimmtsäuredibromid umzulagern gelang

---

[1]) Vgl. Anschütz, JB. f. 1885, S. 670. — [2]) JB. f. 1892, S. 1490. — [3]) Ber. 27, 2037—2051. — [4]) Ber. 24, 1108; JB. f. 1891, S. 1910 ff. — [5]) Ann. Chem. 272, 17; JB. f. 1892, S. 1787 ff.

nicht. Das mit den gleichen Vorsichtsmafsregeln, wie das Allozimmtsäuredibromid, dargestellte *Allozimmtsäuredichlorid*, $C_9H_8O_2Cl_2$, wurde bis jetzt noch nicht in krystallisirter Form, sondern nur als ein zähes Oel erhalten. Das aus dem Allozimmtsäuredibromid gewonnene *Bromstyrol* unterscheidet sich äufserlich in nichts von dem aus Zimmtsäuredibromid abgeschiedenen. Beide geben auch das gleiche *Bromstyroldibromid*, $C_8H_7Br.Br_2$, welches aus Ligroin in schönen, seideglänzenden, bei 36 bis 38° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das auch aus optisch activem Zimmtsäuredibromid gewonnene Bromstyrol ist mit den beiden hier erwähnten identisch. Die Zerlegung des Allozimmtsäuredibromids in optisch active Componenten wurde vermittelst des Cinchonidinsalzes ausgeführt, und betrug die höchste beobachtete Polarisation $[\alpha]_D = - 83,2°$. Die Darstellung des *Allozimmtsäureanhydrids*, $(C_9H_7O)_2O$, gelang in der Weise, dafs Allozimmtsäure (5 Thle.) mit Essigsäureanhydrid (8 Thle.) 10 Minuten auf dem Sandbade gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur verjagt, der Rückstand mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung zur Entfernung freier Allozimmtsäure mit Soda durchgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb dann das *Allozimmtsäureanhydrid* als ein auch in der Kälte nicht erstarrendes, farbloses Oel. Beim Erhitzen für sich, und ebenso auch beim monatelangen Stehen verwandelt es sich zum grofsen Theil in Zimmtsäureanhydrid. Durch Erhitzen mit Ecgonin (2 Thle.) und Wasser (1 Thl.) wird das Allozimmtsäureanhydrid (3 Thle.) in das *Allocinnamylecgonin* und dieses durch 36 stündiges Stehenlassen seiner mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in absolutem Methylalkohol in *Allocinnamylcocaïn*, $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$, übergeführt. Dasselbe stellt ein Oel dar, welches durch wässerige Säuren in Ecgonin, Methylalkohol und Allozimmtsäure gespalten wird und beim Behandeln mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung einen charakteristischen, ledergelben Niederschlag von *salzsaurem Allocinnamylcocaïnplatinchlorid*, $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$, giebt. Bezüglich der Krystallform der *Allozimmtsäure* ergaben die an aus Benzollösung gewonnenen Krystallen ausgeführten Messungen von Fock, dafs die Allozimmtsäure monosymmetrisch krystallisirt. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 1,5972:1:1,0300$ und der Winkel $\beta = 88° 33^1/_2'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\} \infty P \infty$; $m = \{110\} \infty P$; $c = \{001\} OP$; $q = \{011\} P\infty$; $s = \{101\} - P\infty$; $p = \{111\} - P$; $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$; $t = \{401\} + 4 P\infty$; gemessene Winkel: $m:m = (110):(\bar{1}10) = 64°6'$; $a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01) = 58°9'$; $a:s$

= (100):(101) = 56° 14′; $m:r$ = ($\bar{1}$10):($\bar{1}$01) = 73° 50′; $m:s$ = (110):(101) = 72° 38′; $m:c$ = (110):(001) = ca. 89½°; $a:b$ = (100):(001) = ca. 88½′; $q:q$ = (011):(0$\bar{1}$1) = 91° 48′; $q:a$ = (011):(100) = 89° 7′; $q:m$ = (011):(110) = 52° 0′; $q:m$ = (011):($\bar{1}$10) = 53° 19′; $q:r$ = (011):($\bar{1}$01) = 54° 18′; $q:s$ = (011):(101) = 53° 50′; $p:p$ = (111):(1$\bar{1}$1) = 81° 10′; $p:a$ = (111):(100) = 65° 13′; $p:m$ = (111):(110) = 39° 4′; $p:m$ = (111):($\bar{1}$10) = 71° 0′; $a:t$ = ($\bar{1}$00):($\bar{1}$01) = 13° 15′. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Prismenflächen (110) und ($\bar{1}$10) tritt je eine optische Axe geneigt aus. Die hier ausgeführten Krystallmessungen lassen es möglich und sogar wahrscheinlich erscheinen, dafs die vom Verfasser [1]) früher beschriebene *Isozimmtsäure* mit der Allozimmtsäure identisch ist. *Wt.*

A. Luib. Umlagerung der β-γ-Phenylcrotonsäure, $C_6H_5$–CH=CH–$CH_2$–COOH [2]). — Verfasser fand, dafs die Phenyl-p-oxybuttersäure bei der Destillation sich nicht glatt in Wasser und α-β-Phenylcrotonsäure spaltet, sondern dafs dabei aufser viel unveränderter Oxysäure die beiden isomeren Phenylcrotonsäuren neben einer geringen Menge eines neutralen braunen Oeles erhalten werden. Die Trennung der beiden isomeren Phenylcrotonsäuren gelingt vermittelst ihrer Baryumsalze. Durch 12 stündiges Kochen mit 10 proc. Natronlauge wird die β-γ-Phenylcrotonsäure zum geringen Theile in die isomere *α-β-Phenylcrotonsäure* und in etwas gröfserer Menge in die *Phenyl-β-oxybuttersäure* umgewandelt. Die *α-β-Phenylcrotonsäure*, $C_6H_5$–$CH_2$–CH=CH–COOH, krystallisirt aus Benzol in grofsen, glänzenden, wasserhellen Tafeln, aus siedendem Wasser in kleinen perlmutterartig glänzenden Blättchen, schmilzt bei 65° und scheint mit Wasserdämpfen so gut wie nicht flüchtig zu sein. In siedendem Wasser scheint sie noch schwerer löslich zu sein, als die β-γ-Säure, in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist sie leicht löslich. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_9O_2)_2Ca . 3H_2O$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9O_2)_2Ba . H_2O$, in feinen, sternförmig gruppirten, weifsen Tafeln. Durch Behandeln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wird die α-β-Phenylcrotonsäure in die *Phenyl-β-brombuttersäure*, $C_6H_5$–$CH_2$–CHBr–$CH_2$–COOH, übergeführt, welche kurze, durchsichtige, bei 54° schmelzende, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Alkohol und siedendem

[1]) Ber. 23, 146; JB. f. 1890, S. 1884 ff. — [2]) Ann. Chem. 283, 297—308.

Ligroin leicht, in kaltem Ligroin schwer lösliche Prismen bildet und beim Kochen mit Wasser in *Phenylpropylen*, $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ und die beim Kochen von β-γ-Phenylcrotonsäure mit Natronlauge neben α-β-Phenylcrotonsäure entstehende Phenyl-β-oxybuttersäure übergeführt wird. Diese *Phenyl-β-oxybuttersäure*, $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH$, krystallisirt aus Aether in meſsbaren, farblosen Tafeln, schmilzt bei 98° und ist in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Ist sie aber noch mit ziemlich viel β-γ-Phenylcrotonsäure gemischt, so wird sie mit dieser von Schwefelkohlenstoff leicht gelöst, und erst wenn eine solche Lösung sehr stark mit Schwefelkohlenstoff verdünnt wird, krystallisirt die Phenyl-β-oxybuttersäure langsam aus, welches Verhalten für ihre Trennung von der β-γ-Phenylcrotonsäure benutzt werden kann. In Chloroform ist die Phenyl-β-oxybuttersäure leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$, bildet weiſse, zu Warzen gruppirte Krystalle. Beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in strahlenförmig gruppirten, dicken, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba.H_2O$, ist in Wasser leichter löslich als das Calciumsalz und scheidet sich aus der heiſsen Lösung in kleinen, weiſsen Drusen ab. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}O_3Ag$, wird in dünnen, ziemlich lichtbeständigen, grauen Blättchen erhalten. Bei der trockenen Destillation liefert die Phenyl-β-oxybuttersäure, wie schon oben erwähnt, ein Gemisch der beiden isomeren β-γ- und α-β-Phenylcrotonsäuren, beim Kochen mit Natronlauge wird sie in β-γ-Phenylcrotonsäure übergeführt, welcher nur Spuren der isomeren α-β-Säure beigemengt sind. *Wt.*

Th. Hoffmann. Umlagerung der Phenyl-β-γ-pentensäure (Hydrocinnamenylacrylsäure), $C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$ [1]. — Die Darstellung der Cinnamenylacrylsäure und Phenyl-β-γ-pentensäure geschah nach der früher schon von Fittig [2]) angegebenen Methode. Um reine Phenyl-β-γ-pentensäure zu erhalten, ist es durchaus erforderlich, die Reduction in der Kälte und unter häufigem Neutralisiren der gebildeten Natronlauge vorzunehmen. Auf diese Weise erhält man nur die constant bei 31° schmelzende Säure. Erwärmt man aber und läſst die Lösung stark alkalisch werden, so erhält man ein Gemenge dieser Säure mit mehr oder weniger der isomeren α-β-Säure. Durch ein- bis zweitägiges Kochen mit 10proc. Natronlauge (10 Mol. Natron auf 1 Mol. Säure)

[1]) Ann. Chem. **283**, 303—318. — [2]) Daselbst **268**, 50; JB. f. 1892, S. 1610 ff.

wird die reine, aus Ligroin bei niederer Temperatur umkrystallisirte, bei 31° schmelzende Phenyl-β-γ-pentensäure in ein Gemisch zweier Säuren übergeführt, von denen die erstere, bei 104° schmelzende als die isomere *Phenyl-α-β-pentensäure*, die andere bei 131° schmelzende als die *Phenyl-β-oxyvaleriansäure* erkannt wurde. Beide Säuren lassen sich durch Umkrystallisiren aus Aether und dann aus Wasser trennen. Die bei 104° schmelzende Phenyl-α-β-pentensäure ist in Aether leichter und in Wasser schwerer löslich, die bei 131° schmelzende Phenyl-β-oxyvaleriansäure aber in Aether schwerer und in Wasser leichter löslich. Leichter gelingt die Trennung der beiden Säuren noch, indem man das Gemisch beider mit Schwefelkohlenstoff auskocht, wobei die in Schwefelkohlenstoff fast unlösliche Phenyl-β-oxyvaleriansäure zurückbleibt, während die Phenyl-α-β-pentensäure in Lösung geht. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand aus Aether umkrystallisirt, wobei die Phenyl-α-β-pentensäure dann auskrystallisirt, während die unverändert gebliebene Phenyl-β-γ-pentensäure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die *Phenyl-α-β-pentensäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH = C_{11}H_{12}O_2$, krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen, weifsen Nadeln, aus Aether in grofsen Tafeln oder Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in schönen, gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 104°, löst sich in Aether, Chloroform, Benzol und warmem Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwerer, in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Wasser etwas leichter und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Nach Messungen von Burwell gehören die Krystalle dem rhombischen System an. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0{,}5863:1:0{,}2675$. Beobachtete Formen sind: $p = \{111\}\ P$; $b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty$; $m = \{110\}\ \infty P$; $a = \{100\}\ \infty\bar{P}\infty$; $d = \{011\}\ \breve{P}\infty$; gemessene Winkel: (110):(010) = 59° 37′; (110):(111) = 47° 57′; (010):(011) = 62° 0′; (010):(111) = 70° 9′. Die meisten Krystalle sind langprismatisch nach der $c$-Axe, und einige tafelförmig nach dem Brachypinakoid $\infty\breve{P}\infty$. Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht nach dem Makropinakoid. Von Salzen der Phenyl-α-β-pentensäure bildet das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca.3H_2O$, weifse, in Wasser schwer lösliche prismatische Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba.4H_2O$, feine, lange, glänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}O_2Ag$, kleine weifse, in Wasser schwer lösliche, ziemlich lichtbeständige Krystalle. Von den zum Vergleich dargestellten Salzen der Phenyl-β-γ-pentensäure krystallisirt das Calciumsalz $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca.1^1/_2H_2O$, in langen, glänzenden, weifsen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba$, in

weifsen, undeutlichen, in Wasser schwer löslichen Krystallaggregaten. Bei der Bromirung bei 0° in Schwefelkohlenstofflösung im zerstreuten Tageslichte verwandelt die Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure sich in die *Phenyl-$\alpha$-$\beta$-dibromvaleriansäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CHBr-COOH$, welche im noch nicht völlig reinen Zustande kleine, feine, bei 126 bis 128° unter Braunfärbung und heftiger Gasentwickelung schmelzende Nadeln bildet. Durch achttägiges Digeriren in der Kälte mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in grofsem Ueberschufs wird die Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure in die schöne, bei 57 bis 58° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Ligroin etwas schwerer lösliche Krystalle darstellende *Phenyl-$\beta$-bromvaleriansäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2-COOH$, übergeführt, welche beim Kochen mit Wasser in die bei 131° schmelzende Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure übergeht. Während die Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure von Natriumamalgam nicht angegriffen wird, wird die Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure durch Natriumamalgam in die *Phenylvaleriansäure* umgewandelt, welche feine, hellglänzende, prismatische, bei 57 bis 58° schmelzende Blättchen bildet und sich als identisch erwies mit der von Baeyer und Jackson[1]) aus der Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff gewonnenen Säure. Die *Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH = C_{11}H_{14}O_3$, wird, aus Wasser oder Aether krystallisirt, in gut ausgebildeten, prismatischen, bei 131° schmelzenden, in Wasser leicht, in kaltem Aether und Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin fast nicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca$, bildet feinnadelige, in Wasser schwer lösliche Krystallaggregate. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba . H_2O$, krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, in Wasser schwer löslichen Blättchen. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_3Ag$, scheidet sich in weifsen, in Wasser schwer löslichen, ziemlich lichtbeständigen, krystallinischen Gebilden ab. Bei der trockenen Destillation verwandelt die Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure sich zum Theil in ein Gemisch von Phenyl-$\alpha$-$\beta$- und Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure. Schliefslich ergaben Versuche noch, dafs die Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure schon nach drei- bis sechsstündigem Kochen mit 10 proc. Natronlauge bis zu 50 Proc. in die isomere Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure übergeführt wird, ohne dafs sich in dem Product erhebliche Mengen von Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure nachweisen lassen. Beim Kochen der Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure mit 10 proc. Natronlauge erhält man nach achtstündigem Kochen 14 Proc.,

[1]) Ber. 13, 122; JB. f. 1880, S. 587 f.

nach 44 stündigem Kochen 30 Proc. und nach 66 stündigem Kochen 32 Proc. Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure. Die Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure erwies sich beim Kochen mit 10 proc. Natronlauge als sehr beständig. Nach achtstündigem Kochen waren noch über 90 Proc. der Säure unverändert und nur der Rest in ungesättigte Säuren verwandelt, aus denen die Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure isolirt werden konnte. Ob daneben auch die Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure entstanden war, konnte nicht entschieden werden. *Wt.*

H. Perrin. Ueber die gebromten Säuren, welche durch Anlagerung von Brom und Bromwasserstoff an die Cinnamenylacrylsäure, die Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure und die Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure entstehen [1]). — Verfasser fand, dafs die schon früher beschriebene *Phenyl-$\gamma$-bromvaleriansäure* [2]), $C_6H_5$–$CH_2$–CHBr–$CH_2$–$CH_2$–COOH, welche aus ihrer mit Ligroin versetzten Lösung in Chloroform in Drusen von gut ausgebildeten, bei 58 bis 59° schmelzenden Krystallen erhalten wird, beim Kochen mit Wasser zu 97,2 Proc. in das Phenylvalerolacton übergeführt wird. Der Rest wird in ein Gemisch von Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure und Phenyl-$\alpha$-$\beta$- und Phenyl-$\beta$-$\gamma$-pentensäure verwandelt. Die von Hoffmann [3]) schon aus der Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure dargestellte *Phenyl-$\beta$-bromvaleriansäure*, $C_6H_5$–$CH_2$–$CH_2$–CHBr–$CH_2$–COOH, wird leichter und schneller unter Anwendung von mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig an Stelle der wässerigen Bromwasserstoffsäure erhalten. Sie bildet, aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin krystallisirt, schöne Drusen von glänzenden, durchsichtigen, bei 55 bis 56° schmelzenden Krystallen. Die besonders gut ausgebildeten, völlig farblosen und durchsichtigen Krystalle zeigten die merkwürdige Eigenschaft, dafs sie keinen constanten Schmelzpunkt mehr besafsen, in dem sie bei 57° zu schmelzen begannen und erst bei 80° vollständig verflüssigt waren. Die Ursache dieser überraschenden Erscheinung aufzuklären gelang nicht. Beim Kochen mit Wasser wird die Phenyl-$\beta$-bromvaleriansäure zu 69 Proc. in Phenyl-$\beta$-oxyvaleriansäure, zu 13,1 Proc. in Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure und aufserdem noch in Phenylbutylen, $C_6H_5$–$CH_2$–$CH_2$–CH=$CH_2$, übergeführt. Die schon von Hoffmann (l. c.) in nicht ganz völlig reinem Zustande dargestellte *Phenyl-$\alpha$-$\beta$-dibromvaleriansäure*, $C_6H_5$–$CH_2$–$CH_2$–CHBr–CHBr–COOH, wird am besten erhalten, wenn man die Phenyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure in ätherischer Lösung bei 0° im zerstreuten Tageslichte mit der in

[1]) Ann. Chem. 283, 318—337. — [2]) Daselbst, S. 92; JB. f. 1892, S. 1610 ff. — [3]) Ann. Chem. 283, 313; siehe das vorangehende Referat.

Schwefelkohlenstoff gelösten, berechneten Menge Brom behandelt. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform in kleinen, feinen Nadeln, aus Benzol in atlasglänzenden, zu sternförmigen Drusen vereinigten Blättchen und schmilzt im völlig reinen Zustande bei 139° ohne Färbung und Zersetzung. Der schon früher beschriebene *Phenyl-β-γ-dibromvaleriansäure* [1]) schmilzt bei 111 bis 112° und krystallisirt aus mit Ligroin versetzter Chloroformlösung in schönen, wasserhellen Tafeln, welche nach Messungen von Scherer dem asymmetrischen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}538:1:2{,}41577$; die Winkel: $A = 82^\circ 43'$; $B = 97^\circ 19'$; $C = 119^\circ$; $\alpha = 77^\circ 27'$; $\beta = 102^\circ 35'$; $\gamma = 120^\circ 38'$. Beobachtete Formen sind: $a = \{100\}\ \infty \bar{P} \bar{\infty}$; $b = \{010\}\ \infty \breve{P} \breve{\infty}$; $c = \{001\}\ 0P$; $o = \{1\bar{1}1\}\ 'P$; $d = \{51.0.40\}\ 'P' \bar{\infty}$; $e = \{16.0.25\} \frac{16}{25}\ 'P' \bar{\infty}$; gemessene Winkel: $a:b = (100):(010) = 60^\circ 59'$; $b:c = (010):(001) = 97^\circ 17'$; $a:c = (100):(001) = 82^\circ 41'$; $o:c = (1\bar{1}1):(001) = 56^\circ 27'$; $o:a = (1\bar{1}1):(100) = 78^\circ 15'$; $o:d = (1\bar{1}1):(51.0.40) = 67^\circ 26'$; $d:c = (51.0.40):(001) = 66^\circ 12'$; $a:d = (100):(51.0.40) = 22^\circ 31'$; $d:b = (51.0.40):(010) = 67^\circ 38'$; $e:d = (16.0.25):(51.0.40) = 15^\circ 24'$; $e:c = (16.0.25):(001) = 44^\circ 50'$. Die farblosen und durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig nach der Basis; die Spaltbarkeit vollkommen nach $0P$, unvollkommen nach den beiden Pinakoiden. Die Zersetzung dieser Phenyl-β-γ-dibromvaleriansäure mit Wasser ist schon früher (l. c.) genau untersucht. Eine von dieser Phenyl-β-γ-dibromvaleriansäure verschiedene *Phenyldibromvaleriansäure*, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, erhält man beim Behandeln der Cinnamenylacrylsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure oder besser noch mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. Sie bildet, aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform krystallisirt, prächtig ausgebildete, völlig durchsichtige und glänzende, bei 113,5 bis 114,5° schmelzende Krystalle, welche nach Messungen von Scherer dem monosymmetrischen System angehören. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 2{,}0548:1:1{,}2052$; der Winkel: $\beta = 69^\circ 30'$. Beobachtete Formen sind: $0P\{001\}$; $\infty P \infty\ \{100\}$; $P\{\bar{1}11\}$; $+\frac{21}{10} P \infty \{\bar{21}.0.10\}$; $3P3\ \{\bar{3}11\}$; gemessene Winkel: $\{001\}:\{100\} = 69^\circ 30'$; $(\bar{1}11):(001) = 57^\circ 40'$; $(\bar{1}11):(100) = 80^\circ 51'$; $(\bar{21}.0.10):(001) = 63^\circ 45'$; $(\bar{3}11):(100) = 45^\circ 30'$; $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 81^\circ 21'$. Die Krystalle sind meist säulenförmig nach der Orthodiagonale oder auch tafelförmig nach $0P$ ausgebildet. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach $0P$;

[1]) Ann. Chem. 268, 86; JB. f. 1892, S. 1610 ff.

die Spaltflächen haben starken Glanz. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene. Bei der Zersetzung mit sehr verdünnter Sodalösung liefert diese Phenyldibromvaleriansäure neben geringen Mengen eines wahrscheinlich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellenden Oeles und einer in langen feinen Nadeln krystallisirenden, bromfreien, bei 138° schmelzenden Säure in der Hauptsache einen als *Phenylpentenlacton*, $C_{11}H_{10}O_2$, bezeichneten Körper, welcher, aus Aether unter Zusatz von Ligroin krystallisirt, in farblosen, gut ausgebildeten, tafelförmigen, bei 60° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Das *Phenylpentenlacton* ist in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem Wasser leichter, in Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen, concentrisch gruppirten, weifsen Nadeln. Es ist verschieden von dem ihm isomeren, aus der Phenyl-$\beta$-$\gamma$-dibromvaleriansäure früher erhaltenen Phenylangelicalacton [1]), denn während jenes beim Kochen mit Basen Salze der Phenyllävulinsäure liefert, giebt das Phenylpentenlacton beim Kochen mit Basen Salze einer ungesättigten Oxysäure, der *Phenyloxypentensäure*, aus welchen es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden wird. Das durch Kochen des Phenylpentenlactons mit Barytwasser gewonnene *phenyloxypentensaure Baryum*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba$, stellt eine glasige, spröde, in Wasser leicht lösliche Masse dar. Das analog dargestellte *phenyloxypentensaure Calcium*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca$, bildet in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche Krusten oder Warzen. Das *phenyloxypentensaure Silber*, $C_{11}H_{11}O_3Ag$, ist ein weifser, käsiger, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter löslicher, am Licht sich rasch dunkel färbender Niederschlag. Durch Behandeln in Chloroformlösung mit Brom ebenfalls in Chloroformlösung unter Eiskühlung wird das Phenylpentenlacton in ein *Phenyldibromvalerolacton*, $C_{11}H_{10}Br_2O_2$, übergeführt, welches aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin in kleinen, silberglänzenden, bei 99 bis 100° schmelzenden, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Blättchen krystallisirt. Hierdurch ist die Verschiedenheit des Dihydrobromids der Cinnamenylacrylsäure von der Phenyl-$\beta$-$\gamma$-dibromvaleriansäure mit aller Sicherheit nachgewiesen und ist dasselbe wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_5$–CHBr–$CH_2$–CHBr–$CH_2$–COOH constituirt. Beim Behandeln der in Schwefelkohlenstoff suspendirten Cinnamenylacrylsäure mit Brom erhält man die *Phenyltetrabromvaleriansäure*, $C_{10}H_{10}Br_4O_2$ = $C_6H_5$–CHBr–CHBr–CHBr–CHBr–COOH, als weifses,

[1]) Ann. Chem. 268, 88; JB. f. 1892, S. 1610 ff.

krystallinisches, in Schwefelkohlenstoff unlösliches, in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol und Ligroin kaum, in Aether schwer, in Aceton und Essigäther leicht lösliches Pulver, welches bei 200° sich zu bräunen anfängt und bei 243° unter stürmischer Gasentwickelung schmilzt. Behandelt man endlich die Cinnamenylacrylsäure in ätherischer Lösung unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff bei 0° mit Brom (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff, so erhält man die *Phenyldibrompentensäure*, $C_{11}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_5-CH = CH-CHBr-CHBr-COOH$, in grofsen, farblosen, durchsichtigen, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslichen, nicht sehr beständigen Krystallen. *Wt.*

E. Mayer. Oxydationsproducte der Phenyl-β-γ- und Phenyl-α-β-pentensäure [1]). — Das bei der Oxydation von Phenyl-β-γ-pentensäure mit Kaliumpermanganat als einzig wesentliches Product auftretende Phenyloxyvalerolacton und die aus demselben gewonnenen Salze der Phenyl-β-γ-dioxyvaleriansäure sind schon früher von Fittig [2]) beschrieben. Verfasser gelang es aus der auf 0° abgekühlten, concentrirten, wässerigen Lösung des Natriumsalzes vermittelst ebenfalls auf 0° abgekühlter, verdünnter Salzsäure die *Phenyl-β-γ-dioxyvaleriansäure*, $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-COOH$, abzuscheiden. Dieselbe krystallisirt aus Aether in langen, weifsen, bei 110° schmelzenden, in Chloroform, Benzol und Aether schwer, in Wasser leicht löslichen Nadeln, und ist bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig, geht aber schon bei 100° glatt in das Phenylvalerolacton über. Die auf gleiche Weise durch Oxydation der Phenyl-α-β-pentensäure mit Kaliumpermanganat gewonnene *Phenyl-α-β-dioxyvaleriansäure*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-COOH$, bildet kleine, farblose, bei 156,5° schmelzende, in Aether sehr schwer, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Im Gegensatz zu der β-γ-Säure kann sie auf 100° erhitzt werden, ohne in das Lacton sich umzuwandeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba$, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und konnte deshalb nicht krystallisirt erhalten werden. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ca . H_2O$, scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung in kleinen, farblosen, seideglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen ab. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_4Ag$, stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar, das in siedendem Wasser sehr viel leichter löslich ist als in kaltem. *Wt.*

---

[1]) Ann. Chem. **283**, 337—341. — [2]) Daselbst **268**, 50; JB. f. 1892, S. 1610 ff.

H. Mach. Untersuchungen über Abietinsäure. II. Mittheilung [1]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen [2]) über *Abietinsäure* bestimmte H. Mach die Formel derselben zu $C_{19}H_{28}O_2$. Die reine *Abietinsäure* bildet farblose, zugespitzte Krystalle, schmilzt scharf bei 153 bis 154° und ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in wässerigen Alkalien, Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Nach Untersuchungen von Graber krystallisirt die Abietinsäure monoklin hemimorph. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}1866:1:0{,}9899$, der Winkel $\beta = 112^{\circ}19'$. Beobachtete Formen sind: (001), (100), $(\bar{1}00)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}11)$ und $(11\bar{1})$; gemessene Winkel: $(100):(1\bar{1}0) = 47^{\circ}10'$; $(001):(1\bar{1}0) = 75^{\circ}11'$; $(001):(\bar{1}10) = 60^{\circ}18'$. Eine unvollkommene Spaltbarkeit wurde nach (001) und (100) beobachtet. Die Ebene der optischen Axe liegt parallel zur Längsfläche (010). Die Abietinsäure ist optisch activ und zwar stark linksdrehend. Ihr optisches Drehungsvermögen wurde zu $\alpha_D = -66{,}66^{\circ}$ bestimmt. Die Abietinsäure zeigt einige sehr charakteristische Farbenreactionen, welche sie mit dem Gallen-Cholestearin gemeinsam hat. Wird eine geringe Menge Abietinsäure in trockenem Chloroform gelöst, etwas Essigsäureanhydrid und hierauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt zunächst eine purpurrothe, rasch durch Violett und Blau in tiefes Schwarzroth übergehende Färbung auf, welche schliefslich einer grünlichen Mifsfärbung Platz macht. Wird Abietinsäure auf einem Uhrglase mit 3 Vol. concentrirter Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung vorsichtig zur Trockne gebracht, so löst sich ein Theil derselben auf, während die ungelöst gebliebenen Kryställchen eine violette, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung annehmen. Beim Verdampfen der Abietinsäure mit Salpetersäure zur Trockne und Befeuchten des hinterbleibenden Rückstandes mit Ammoniak tritt Rothfärbung auf. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Abietinsäure mit rother Farbe, schüttelt man diese Lösung mit Chloroform durch, so färbt sich die Chloroformschicht rosa, während die Schwefelsäure nach einiger Zeit eine schwach grüne Fluorescenz annimmt. Von Salzen der Abietinsäure wurden aufser dem schon (l. c.) beschriebenen sauren Kaliumsalze noch folgende dargestellt: Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_{19}H_{27}O_2K$, durch mehrtägiges Kochen einer alkoholisch-ätherischen

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 103, IIb, 509—526; Monatsh. Chem. 15, 627—644. — [2]) Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 184; Monatsh. Chem. 14, 186; JB. f. 1893, S. 1312.

Lösung von Abietinsäure mit Kaliumcarbonat im Ueberschufs dargestellt, erscheint in blumenkohlartigen Aggregaten oder in langen, seideglänzenden, zu breiten Büscheln vereinigten, rein weifsen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen. Das *neutrale Baryumsalz*, $(C_{19}H_{27}O_2)_2Ba$, wurde durch Behandeln des neutralen Kaliumsalzes mit Baryumacetat als weifses, an der Luft sich rasch gelb färbendes Pulver gewonnen. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_{19}H_{27}O_2(NH_4).C_{19}H_{28}O_2$, wurde einmal durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak in eine kalte alkoholische Lösung von Abietinsäure (1:6) und ferner auch durch vierstündiges Digeriren von Abietinsäure (5 g) mit Ammoniumcarbonat (10 g) und Alkohol (35 ccm), unter stetem Ersatz des letzteren, bei ca. 60° in grofsen, zu Drusen vereinigten Krystallen erhalten. Das Salz ist sehr beständig, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether, unlöslich in Wasser. Schliefslich wurde auch noch eine *Tetramethylammoniumverbindung der Abietinsäure*, $C_{19}H_{27}O_2.[N(CH_3)_4]$, in breiten, glashellen, wasserlöslichen Prismen gewonnen, welche aber im trockenen Zustande sich sehr schnell zersetzte. Das durch Behandeln der Abietinsäure (11 g) mit Phosphorpentachlorid (10 g) gewonnene *Abietinsäurechlorid* stellt ein gelbes, zähes, dickflüssiges, bei —10 bis —12° fest werdendes Oel dar, welches sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren läfst, sondern hierbei ein dünnes, schwach fluorescirendes Oel von intensivem Isonitrilgeruch liefert, welches bei —12° noch nicht erstarrt und vielleicht mit Maly's [1]) Abietenen identisch ist. Durch Behandeln des Abietinsäurechlorids in absolut alkoholischer Lösung mit Ammoniak wurde ein bei 63° schmelzendes, nur sehr schwer krystallisirendes *Amid* erhalten. Bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde eine *Säure*, $C_{10}H_{16}O_3$, gewonnen, welche ein amorphes Pulver von saurem Charakter darstellt und in Wasser unlöslich, dagegen in wässerigen Alkalien, Ammoniak, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Beim Behandeln von Abietinsäure in alkalischer Lösung mit Brom wurde ein *Körper* von der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ als weifses, kreidiges, bromfreies, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches, bei 130° sich braun färbendes und bei 137° unter stürmischer Gasentwickelung sich zersetzendes Pulver erhalten. Im Weiteren wies Verfasser nach, dafs die Abietinsäure mit der aus Galipot und Colophonium di Bordeaux dargestellten Pimar-

---

[1]) Abietene nennt Maly die bei der Destillation von Abietinsäure mit Phosphorpentachlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe.

säure nicht identisch und auch nicht isomer ist. Schliefslich machte Verfasser noch einige Mittheilungen über Metacopaïvasäure. Nach den Untersuchungen des Verfassers hat die reine *Metacopaïvasäure* die Formel eines Sesquiterpenalkohols, $C_{15}H_{23}OH$, und dürfte das Anfangsglied der Cholestearinreihe sein. Die in der Literatur als Cholestearine angeführten pflanzlichen und thierischen Cholestearine können als Homologe dieses Körpers aufgefafst werden. Das Gallen-Cholestearin dürfte das höchst molekulare bekannte Glied dieser Reihe sein. Mach nennt die Metacopaïvasäure wegen ihrer unverkennbaren Aehnlichkeit mit dem Cholestol von Liebermann [1]) *Metacholestol*. Das Metacholestol krystallisirt, ebenso wie Gallen-Cholestearin, aus wasserhaltigem Alkohol in Blättchen, aus Benzol und Petroleumäther in Nadeln. Es wurde ein Acetat, Propionat und Benzoat desselben dargestellt. Ferner ergab sich, dafs in dem Metacholestol die Hydroxylgruppe gegen Brom austauschbar ist, wobei die *Verbindung* $C_{15}H_{23}Br$ in schön krystallisirtem Zustande erhalten wurde. Dieselbe giebt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, einen festen *Kohlenwasserstoff*, der wahrscheinlich die Formel $C_{30}H_{46}$ besitzt. Beim Behandeln von Metacholestol mit Bromwasserstoff in eisessigsaurer Lösung entstand die *Verbindung* $C_{15}H_{24}Br.HBr$ und bei der Oxydation des Metacholestols mit Chromsäure in Eisessiglösung wurde ein ketonartiger Körper als einziges Reactionsproduct erhalten, von welchem ein krystallisirtes Oxim und Hydrazon dargestellt wurden. *Wt.*

---

## Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

F. Stohmann und H. Langbein. Ueber den Wärmewerth isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und $C_8H_8O_3$ [2]). — Die von den Verfassern für die *isomeren Säuren von der Zusammensetzung* $C_7H_6O_3$ *und* $C_8H_8O_3$ *bestimmten Wärmewerthe* betragen: für die *o*-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) 727,1 Cal., für die m-Oxybenzoësäure 726,6 Cal., für die p-Oxybenzoësäure 725,9 Cal., für die o-Oxy-o-toluylsäure 883,4 Cal., für die o-Oxy-m-toluylsäure (o-Kresotinsäure, o-Homosalicylsäure) 879,3 Cal., für die unsymmetrische o-Oxy-m-toluylsäure (p-Kresotinsäure, p-Homosalicylsäure) 880,1 Cal., für die o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresotin-

---

[1]) Ber. 17, 871; 18, 1803; JB. f. 1884, S. 1409 f.; f. 1885, S. 1805. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 388—400.

säure, m-Homosalicylsäure) 878,4 Cal., für die p-Oxybenzoëmethyläthersäure (Anissäure) 895,2 Cal., für die Phenylglycolsäure (Mandelsäure) 890,9 Cal., für die Glycolphenyläthersäure (Phenoxylessigsäure) 903,3 Cal., für die o-Oxymethylbenzoësäure 887,8 Cal., für das o-Oxymethylbenzoësäureanhydrid (Phtalid) 884,7 Cal. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bestimmt: für die o-Oxybenzoësäure zu 0,102, für die m-Oxybenzoësäure zu 0,0087; für die p-Oxybenzoësäure zu 0,00286; für die o-Oxy-o-toluylsäure zu 0,106, für die o-Oxy-m-toluylsäure zu 0,1018, für die unsymmetrische o-Oxy-m-toluylsäure zu 0,00841, für die o-Oxy-p-toluylsäure zu 0,0684, für die Anissäure zu 0,0032, für die Mandelsäure zu 0,0417, für die Phenoxylessigsäure zu 0,0756 und für die o-Oxymethylbenzoësäure zu 0,015. Der schon früher bei den Toluylsäuren [1]) beobachtete Einfluſs der Stellungsisomerie auf den Wärmewerth und die Leitfähigkeit macht sich in gleicher Weise auch bei den hier untersuchten isomeren Oxysäuren bemerkbar. Die Wärmewerthe der drei Säurereihen zeigen genau übereinstimmendes Verhalten. Ohne Ausnahme haben die Ortho-Säuren den höchsten und die Para-Säuren den geringsten Wärmewerth, während die Meta-Säuren zwischen ihnen stehen. Die beiden Oxymetatoluylsäuren sind sich nahezu gleich. Eine ähnliche Uebereinstimmung zeigt sich im Leitvermögen. Dem höheren Wärmewerthe entspricht ein höheres Leitvermögen. Bei den beiden Oxymetatoluylsäuren ist zwar der Wärmewerth sehr annähernd gleich, jedoch ist das Leitvermögen der o-Oxy-m-toluylsäure deutlich höher als bei der unsymmetrischen o-Oxy-m-toluylsäure. Ebenso wie das Leitvermögen der o-Oxybenzoësäure viel stärker ist, als das der Benzoësäure, so ist auch das der o-Oxy-o-toluylsäure neunmal gröſser als das der o-Toluylsäure. Während aber das Leitvermögen der m-Oxybenzoësäure nur wenig gröſser, das der p-Oxybenzoësäure dagegen geringer als das der Benzoësäure ist, ist das der entsprechenden Oxytoluylsäuren bei der Meta-Säure 18 mal, bei der Para-Säure 13 mal höher als bei den Toluylsäuren. Was die Beziehungen der Säuren zu den Oxysäuren anlangt, so zeigte es sich, daſs durch Einführung eines Sauerstoffatoms der Wärmewerth der Säuren hier im Betrage von 44,6 bis 49,8 Cal. verringert wird, und zwar macht sich diese Verringerung bei den Oxytoluylsäuren in höherem Maſse geltend als bei den Oxybenzoësäuren. Bei ersteren liegt sie innerhalb der Grenzen von 46,0 bis 49,8 Cal., während sie bei den Oxybenzoësäuren nur 44,6 bis 45,8 Cal.

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 133; JB. f. 1889, S. 249 ff.

beträgt. Die gleiche Reaction, wie hier bei der Bildung der Oxysäuren, findet statt bei der Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in den zugehörigen Alkohol und das zugehörige Phenol. In beiden Fällen wird ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Der thermische Werth dieser Reaction beträgt, wie schon früher [1]) beobachtet, bei den Alkoholen und Phenolen durchschnittlich 44,7 Cal. Für die homologen Benzoësäuren und Toluylsäuren beträgt die Zunahme des Wärmewerthes für die Orthostellung 157,7 Cal., für die Metastellung 157,4 Cal., und für die Parastellung 155,7 Cal. Beim Vergleich der Salicylsäure mit den Oxytoluylsäuren ergab die Zunahme des Wärmewerthes für die Orthostellung 156,3 Cal., für die Metastellung 152,2 bezw. 143,0 Cal., für die Parastellung 151,3 Cal. Je nach der Werthverminderung, welche die Oxygruppen an sich verursachen, macht sich daher auch hier die durch Aufnahme der Methylgruppe verursachte Zunahme des Wärmewerthes auf sehr verschiedene Weise geltend. Während der thermische Werth von einem an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome 27,4 Cal. beträgt, beträgt derselbe für ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom 16,6 Cal. und der für ein an Sauerstoff gebundenes Wasserstoffatom 8,5 Cal. Annähernd verhalten sich diese Werthe wie 3:2:1. Der thermische Werth einer ein Wasserstoff ersetzenden Methylgruppe ist ebenfalls ein verschiedener, je nachdem das Methyl an ein Kohlenstoff-, an ein Stickstoff- oder an ein Sauerstoffatom gelagert wird. Derselbe beträgt bei Anlagerung an ein Kohlenstoffatom bei den aliphatischen Säuren [2]) 156,6 Cal., bei den hier untersuchten isomeren aromatischen Säuren 151,3 bis 157,7 Cal., bei Anlagerung an ein Stickstoffatom [3]) 166,6 Cal. und bei Anlagerung an ein Sauerstoffatom 171,7 Cal. Wird ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $CH_2COOH$ ersetzt, so beträgt der thermische Werth dieser Substitution, wenn die Atomgruppe $CH_2COOH$ in Kohlenstoffbindung tritt, 150,9 Cal., wenn sie in Stickstoffbindung tritt, 162,7 Cal., und wenn sie in Sauerstoffbindung tritt, 170,8 Cal. Aus diesen thermischen Werthen für den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe und die Atomgruppe $CH_2COOH$ läfst sich folgern, dafs einem Kohlenstoffatome, welches in einfache Stickstoffverbindung tritt, eine Energiemenge von 10 bis 12 Cal. mehr zugeführt werden mufs, als erforderlich ist, um ein

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 349; JB. f. 1892, S. 369 ff. — [2]) Ber. königl. sächs. Ges. d. Wissenschaften 1893, S. 627. — [3]) J. pr. Chem. [2] 44, 394; JB. f. 1891, S. 258 ff.; Ber. königl. sächs. Ges. d. Wissenschaften 1894, S. 57; J. pr. Chem. [2] 49, 490; dieser JB., S. 814 ff., 1173 f.

Kohlenstoffatom mit einem zweiten Kohlenstoffatome durch einfache Bindung zu vereinen, und dafs ferner einem Kohlenstoffatome, welches in Sauerstoffbindung tritt, eine Energiemenge von 15 bis 20 Cal. mehr zugeführt werden mufs, als erforderlich ist, um ein Kohlenstoffatom mit einem zweiten Kohlenstoffatom durch einfache Bindung zu vereinen. Der thermische Werth des Ersatzes eines Wasserstoffatomes durch die Atomgruppe $CH_2OH$ liegt, wie schon früher [1]) gefunden, innerhalb der Grenzwerthe von 109,6 bis 117,1 Cal., er beträgt für die Bildung der Oxymethylbenzoësäure aus Benzoësäure 116,1 Cal. Bezüglich der Umwandlung der Oxymethylbenzoësäure in ihr Anhydrid, das Phtalid, ergab die Untersuchung schliefslich noch, dafs der Vorgang der Anhydridbildung hier exotherm ist, indem er, wie überall beim Uebergange labiler Verbindungen in die stabile Form, unter Energieverlust erfolgt, während, wie schon früher [2]) nachgewiesen, die Anhydridbildung bei der Benzoësäure, der Phtalsäure und anderen Säuren endotherm verläuft, d. h. eine Zufuhr von Energie erfordert. *Wt.*

A. Einhorn und R. Willstätter. Berichtigung [3]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs das von ihnen [4]) bei der Reduction der Salicylsäure und Anthranilsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung erhaltene, bei 105° schmelzende Reactionsproduct, welches sie als *Hexahydrosalicylsäure* angesprochen hatten, nichts Anderes als *Pimelinsäure* ist. *Wt.*

A. Einhorn und A. Meyenberg. Ueber die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydrosalicylsäure [5]). — Bei der Reduction von Anthranilsäure (10 g) in einer Lösung von Amylalkohol (400 ccm) mit Natrium (32 g) in der Hitze entsteht neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure Hexahydroanthranilsäure, welche zu ihrer Isolirung aus dem Gemisch am besten in ihren Aethyläther übergeführt wird. Der so gewonnene *Hexahydroanthranilsäure-Aethyläther*, $C_9H_{17}O_2N$, zu dessen Reindarstellung es unerläfslich ist, ihn im Vacuum zu destilliren, da er bei der Destillation unter normalem Druck in Ammoniak und den bei ca. 190° siedenden Tetrahydrobenzoësäure-Aethyläther zerfällt, stellt eine wasserhelle, stark basisch riechende, unter 30 mm Druck bei 148 bis 151° unzersetzt siedende, mit Mineralsäuren Nebel bildende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit dar und

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 351; JB. f. 1892, S. 369 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 36, 12 und [2] 40, 152; JB. f. 1887, S. 254 ff; f. 1889, S. 249 ff. — [3]) Ber. 27, 331. — [4]) Ber. 26, 2913; JB. f. 1893, S. 1312. — [5]) Ber. 27, 2466—2475.

wird durch Mineralsäuren und beim Kochen mit Wasser verseift. Das *salzsaure Salz* desselben, $C_9H_{17}O_2N.HCl$, krystallisirt aus einer Mischung von Aceton und ganz wenig Alkohol in warzenförmig gruppirten, bei 156° schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton und Aether schwer löslichen Nädelchen. Die durch Verseifung des Esters durch 12 stündiges Kochen desselben mit der zehnfachen Menge Wasser am Rückflufskühler gewonnene *Hexahydroanthranilsäure*, $C_7H_{13}NO_2$, bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, centimeterlange, glänzende, unter Zersetzung bei 274° schmelzende, in absolutem Alkohol und Aether so gut wie unlösliche Nadeln, schmeckt etwas bitter und reagirt in wässeriger Lösung neutral. Ein Baryumsalz der Säure darzustellen gelang nicht. Das *Kupfersalz*, $(C_7H_{12}O_2N)_2Cu.2H_2O$, wird durch Versetzen einer concentrirten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Kupfersulfat in durchsichtigen, tiefblauen, krystallinischen Krusten erhalten. Behandelt man die Hexahydroanthranilsäure in schwefelsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium, so verwandelt sie sich in die *Hexahydrosalicylsäure*, $C_7H_{12}O_3$, welche aus Essigäther in viereckigen, durchsichtigen Täfelchen oder prismatischen Nadeln krystallisirt, bei 111° schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Essigäther und Benzol etwas schwerer löslich und gegen Kaliumpermanganat beständig ist. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca.H_2O$, wird in krystallinischen Krusten, das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba.10H_2O$, in warzenförmig gruppirten Nadeln, das *Kupfersalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Cu$, als flockiger, dunkelgrüner Niederschlag und das *Silbersalz* als weifser, körnig krystallinischer, in Wasser schwer löslicher und sich am Licht und beim Erwärmen schwärzender Niederschlag gewonnen. Der *Hexahydrosalicylsäure-Aethyläther*, $C_9H_{16}O_3$, wird durch ein- bis zweitägiges Digeriren von Hexahydrosalicylsäure mit 3 Gew.-Thln. absoluten Alkohols und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure, Eingiefsen der Masse auf Eis und Extrahiren der mit Pottasche alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether als eine angenehm fruchtartig riechende, unter 30 mm Druck bei 120 bis 121 siedende Flüssigkeit erhalten. Beim Behandeln mit dem Beckmann'schen Reagens[1]) wird er in den von Dieckmann[2]) beschriebenen β-Ketohexamethylencarbonsäureester übergeführt. *Wt.*

W. Dieckmann. Reduction des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters zur Hexahydrosalicylsäure[3]). — Die Reduction des

---

[1]) Ann. Chem. 250, 325; JB. f. 1889, S. 1612. — [2]) Ber. 27, 103; siehe diesen JB., S. 940. — [3]) Ber. 27, 2475—2477.

β-Ketohexamethylencarbonsäureäthers wurde in der Weise vorgenommen, dafs 5 g desselben mit 50 ccm Wasser und etwas Alkohol übergossen und unter Umschütteln und Kühlung mit Wasser allmählich mit 3 proc. Natriumamalgam (ca. 200 g) versetzt wurden, wobei die Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten wurde. Die Reaction ist beendet, wenn der Aetherauszug einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer alkoholischen Lösung nicht mehr blau gefärbt wird. Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Soda schwach alkalisch gemacht, durch Extraction mit Aether von gebildetem Hexahydrosalicylsäureäther befreit und nach dem Ansäuern die Hexahydrosalicylsäure der wässerigen Lösung mit Aether entzogen. Die so dargestellte *Hexahydrosalicylsäure*, $C_7H_{12}O_3$, erwies sich als völlig identisch mit der von Einhorn und Meyenberg[1]) aus der Hexahydroanthranilsäure gewonnenen Säure. Sie wird beim Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, farblosen Krystallen erhalten, die gegen Kaliumpermanganat beständig sind, schmilzt bei 111° und ist in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol ziemlich leicht löslich. Das *Natriumsalz*, $C_7H_{11}NaO_3$ bildet ein in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba . H_2O$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in feinen, filzartig verwobenen Nadeln. *Wt.*

S. Marasse in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure. D. R.-P. Nr. 73 279[2]). — Man läfst auf ein inniges Gemisch von Phenol mit überschüssiger Pottasche in einem geschlossenen Gefäfs Kohlensäure bei 130 bis 160° einwirken: $2C_6H_5OH + K_2CO_3 + CO_2 = 2C_6H_4(OH)CO_2K + H_2O$. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure. D. R.-P. Nr. 76 441[3]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 73 279[4]) wird die feine Vertheilung der Reactionsmasse durch Zusatz von Kieselguhr bewirkt und kann dann der Ueberschufs von Pottasche wegbleiben. *Sd.*

P. Cesaris. Cadmiumsalicylat[5]). — Man erhält es durch Behandlung von frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd oder von Cadmiumcarbonat mit heifser wässeriger Salicylsäurelösung, weniger leicht und rein durch Umsetzung von salicylsaurem Baryum mit schwefelsaurem Cadmium. Es scheidet sich aus heifsem Wasser

---

[1]) Ber. 27, 2472; siehe das vorangehende Referat. — [2]) Patentbl. 15, 215. — [3]) Daselbst, S. 747. — [4]) Daselbst, S. 215. — [5]) Apoth.-Zeitg. 9, 617; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 564.

in weifsen, glänzenden, wasserfreien Krystallen von süfslich adstringirendem Geschmack aus, welche über 300° schmelzen, sich in 24 Thln. Wasser von 100°, in 68 Thln. von 23° und in 90 Thln. von 0° lösen; es löst sich auch in warmem Alkohol und Aether, dagegen nicht in Chloroform und Benzol. Die Lösung reagirt sauer. Verfasser regt an, das Salz therapeutisch bei Augenerkrankungen zu verwenden. *O. H.*

Em. Bourquelot. Ueber das Vorkommen des Salicylsäure-Methyläthers in einigen einheimischen Pflanzen[1]. — Verfasser wies das Vorkommen von *Salicylsäure-Methyläther* in einigen einheimischen Polygala- und Monotropaarten nach. Er fand ihn nämlich in den Wurzeln von *Polygala vulgaris L.*, *Polygala depressa Wenderoth*, *Polygala calcarea F. Schultz* und in den Stengeln von *Monotropa hypopitys L.* In letzterer Pflanze scheint der Salicylsäure-Methyläther nicht frei, sondern in Gestalt einer Verbindung vorhanden zu sein, und unter dem Einflusse eines löslichen Fermentes aus dieser Verbindung erst frei gemacht zu werden, da sich sein Geruch nicht sofort beim Zerkleinern ihrer Stengel, sondern erst einige Zeit nachher bemerkbar macht. *Wt.*

M. P. van Romburgh. Ueber die flüchtigen Stoffe der auf Java cultivirten Kokablätter[2]. — Kokablätter wurden bei Gegenwart von Luft Chloroformdämpfen ausgesetzt und darauf mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Oel erwies sich als *Salicylsäuremethylester* und zwar ist derselbe, wie die Untersuchung zeigte, nicht durch Gährung, wie es bei den Theeblättern der Fall ist, entstanden, sondern ist bereits in den frischen Blättern vorhanden. Aufser dem erwähnten Ester findet sich in jenen Blättern Aceton in geringen Mengen. Erythroxylon Coca var. Spruceanum, Erythroxylon Bolivianum und E. ecarinatum enthielten ebenfalls jenen Ester. E. Burmanium, E. longepetalatum und E. spec. insular. dagegen nicht. *Bru.*

M. P. van Romburgh. Ueber das Oel in den Wurzeln einiger auf Java wachsenden Polygaleen[3]. — 2 kg der Wurzeln von Polygala variabilis wurden mit Wasserdampf destillirt und lieferten 1,5 ccm Oel, das als *Salicylsäuremethylester* identificirt wurde. Dieser Ester fand sich ebenfalls in Polygala oleifera und javana. *Bru.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salol aus Polysalicylid und Phenol.

---

[1] Compt. rend. 119, 802—804; J. Pharm. Chim. [5] 30, 433—436. — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 425—428. — [3] Daselbst, S. 421.

D. R.-P. Nr. 73452 [1]). — Polysalicylid [2]) und Phenol werden auf 180 bis 220° erhitzt. Das Reactionsgemisch wird unter vermindertem Druck fractionirt destillirt und das *Salol* durch Umkrystallisiren gereinigt. *Sd.*

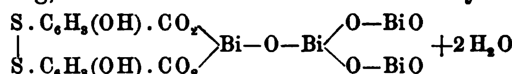
P. Schultze in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salicylmetaphosphorsäure. D. R.-P. Nr. 75830 [3]). — Salicylsäure und Phosphorpentoxyd werden in einer Kohlensäureatmosphäre unter schwachem Druck auf 100° erhitzt. Die *Salicylmetaphosphorsäure* bildet eine feste, in Wasser und Alkohol lösliche, in Chloroform unlösliche Masse, welche beim Erhitzen auf höhere Temperatur einen rothen Farbstoff giebt, und die in Lösung beim Kochen in Metaphosphorsäure und Salicylsäure zerfällt. Die Säure bildet auch ein sehr unbeständiges Baryumsalz. *Sd.*

H. Causse. Wismuthnitrosalicylate [4]). — Verfasser fand, dafs die Salpetersäure in Verbindung mit Wismuthoxyd die Salicylsäure in die bei 227,5° schmelzende *β-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, -OH_{[2]}, -NO_{2[5]})$, überführt, welche mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung giebt und mit Baryt ein in citronengelben Blättchen krystallisirendes Baryumsalz liefert, und dafs die so entstehenden Wismuthsalze der β-Nitrosalicylsäure je nach ihrer Zusammensetzung verschieden gefärbt sind. Während das neutrale Salz farblos ist, ist das basische Salz gelb und das Subnitrosalicylat orangeroth gefärbt. Das neutrale *Wismuth-β-nitrosalicylat*, $[C_6H_3(NO_2)(OH)COO]_3Bi.2H_2O$, wird erhalten, indem man eine Lösung von Salicylsäure (20 g) in Essigsäure (100 ccm) mit Wasser (150 ccm) und einer Lösung von neutralem Wismuthnitrat (15 g) in einer gesättigten Kaliumnitratlösung (50 ccm) versetzt und das Gemisch unter Kühlung, damit die Reaction nicht zu energisch wird, einige Stunden stehen läfst. Das Salz krystallisirt dabei in feinen, farblosen Nadeln aus. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in β-Nitrosalicylsäure und Wismuthoxyd, durch Eisenchlorid wird es intensiv roth gefärbt. Das *basische Wismuth-β-nitrosalicylat*, $C_6H_3(NO_2)(-O-, -COO-)BiOH.H_2O$, wird durch Behandeln einer Lösung von 20 g Salicylsäure in 100 ccm Essigsäure mit einer 30 g Wismuthnitrat enthaltenden, gesättigten Kaliumnitratlösung (300 ccm) bei 40 bis 45° in kleinen, citronengelben Nadeln erhalten. Es besitzt ganz die gleichen Eigenschaften, wie das neutrale Salz, zersetzt sich beim Kochen mit

[1]) Patentbl. 15, 237. — [2]) Daselbst 14, 646. — [3]) Daselbst 15, 626. — [4]) Compt. rend. 119, 690—693; Bull. soc. chim. [3] 11, 1185—1188; J. Pharm. Chim. [5] 30, 529—533.

Wasser und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Durch fast vollständiges Neutralisiren der Mutterlauge dieses basischen Salzes mit Natronlauge erhält man endlich das *Wismuthsub-β-nitrosalicylat*, $[C_6H_3(NO_2)(OH)COO]_2Bi_2(OH)_2 . H_2O$, in orangerothen, mikroskopischen Nadeln. Die Bildung dieses Salzes ist auch die Ursache der häufig beobachteten Rothfärbung des Wismuthsalicylats, welche fälschlich der Gegenwart von Eisen zugeschrieben wurde. *Wt.*

H. Thoms. Ueber Thioform[1]). — Das Thioform ist ein *basisch dithiosalicylsaures Wismuth* von etwas wechselnder Zusammensetzung, dem Verfasser nach seinen Analysen die Formel



ertheilt. Es ist ein feines, gelblichgraues, geschmackloses Pulver, das an heifses Wasser, reichlicher an Alkalien Dithiosalicylsäure abgiebt. Das Thioform verascht unter lebhaftem Funkensprühen; das dabei zurückbleibende Wismuthoxyd darf an Wasser nichts abgeben. Das Thioform wird als Antisepticum verwendet und wirkt austrocknend, desodorirend ohne Aetzung und ist ungiftig. Die antiseptische Wirkung geht von der durch die Gewebe frei gemachten Dithiosalicylsäure aus. *O. H.*

P. Adam. Ueber Natriumborsalicylat[2]). — Verfasser fand, dafs beim gemeinsamen Lösen von Borsäure und Salicylsäure in Wasser in diesen Lösungen nur Gemische der beiden Säuren vorhanden sind, dafs aber beim Kochen von 62 g Borsäure (1 Mol.) und 160 g salicylsaurem Natrium (1 Mol.) mit 350 g Wasser am Rückflufskühler *borsalicylsaures Natrium* gebildet wird, das wahrscheinlich entweder nach der Formel $[C_6H_4(-O-BoO, -COONa)]^n$ oder nach der Formel $C_6H_4(-O-BoONa, -COO)$ constituirt ist. Man erhält dasselbe beim Eindunsten der Lösung als amorphe, durchsichtige, hornartige Masse, welche beim weiteren Trocknen undurchsichtig weifs wird. Es löst sich in dem vierfachen Gewicht kalten Wassers und in dem gleichen Gewicht Wasser von 40°. Auch in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Essigäther und Glycerin ist es sehr leicht, in Aceton wenig, in Aether gar nicht löslich. Löst man das Salz in der Wärme, so erhält man leicht übersättigte Lösungen. Das Salz reagirt neutral, und die in demselben enthaltene Borsäure reagirt nicht mehr auf ihre gewöhn-

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 48, 658—661; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 924. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 204—206.

lichen Reagentien Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigsaures und schwefelsaures Kupfer, Quecksilbernitrat und Quecksilberchlorid. Nur mit Bleiacetat und Silbernitrat giebt das Natriumborsalicylat Fällungen. Die freie *Borsalicylsäure* scheint nicht existenzfähig zu sein, denn beim Behandeln des Natriumborsalicylats mit Säuren erhält man ein Gemisch der beiden Säuren. Eisenchlorid, welches immer sauer reagirt, färbt das Natriumborsalicylat violett, indem es aus demselben Salicylsäure frei macht; in alkalischer Lösung aber, in Gegenwart von Glycerin, färbt es das Natriumborsalicylat, ebenso wie die anderen Salicylate, roth, welche Farbe bei einem Ueberschufs des Reagens in Gelb übergeht. *Wt.*

L. Bernegau. Borsalicylat, ein in Wasser lösliches, ungiftiges Antisepticum [1]). — 32 g salicylsaures Natrium und 25 g Borsäure, beide fein gepulvert, werden mit wenig Wasser auf das feinste zerrieben und geben so eine harte Masse nach der Gleichung: $2 C_6H_4(OH)CO_2Na + 4 B(OH)_3 = 2 C_6H_4(OH)CO_2H + Na_2B_4O_7 + 5 H_2O$. Die getrocknete Masse wird pulverisirt und zur Bereitung von Borsalicylcrême und Borsalicylgaze verwendet. *O. H.*

E. Hübner. Ueber das Verhalten der Kalksalze einiger aromatischer Aethersäuren bei der trockenen Destillation [2]). — Verfasser stellte das *Calciumsalz der m-Methoxybenzoësäure* dar durch Verseifen des durch Behandeln von m-Oxybenzoësäure mit Jodmethyl und Kalihydrat gewonnenen, bei 236 bis 238° siedenden m-Methoxybenzoësäure-Methyläthers mit Kalkmilch. Die aus dem Calciumsalze abgeschiedene *m-Methoxybenzoësäure* zeigte den Schmelzpunkt 106 bis 107°. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes aus einer ter Meer'schen Retorte im Wasserstoffstrome erhielt er *m-Methoxybenzoësäure-Methyläther* und daneben *Phenol* und *Anisol*. Das durch Verseifen des aus Gaultheriaöl dargestellten Methylsalicylsäure-Methyläthers mit Kalkmilch gewonnene *Calciumsalz der Methylsalicylsäure* liefert bei der trockenen Destillation ebenfalls *Methylsalicylsäure-Methyläther* und daneben *Phenol* und *Anisol*. — Im Weiteren wurde von der *β-Kresotinsäure (o-Homosalicylsäure) das Calciumsalz*, $[C_6H_3(OH)CH_3COO]_2Ca . 2 H_2O$, in schönen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln, und das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(OH)CH_3COO]_2Ba . 3 H_2O$, in büschelförmig vereinigten, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln krystallisirt erhalten. Der *β-Kresotinsäure-*

[1]) Apoth.-Zeitg. 9, 876—877; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 112. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 719—738.

*Methyläther*, $C_6H_3(OH)CH_3COOCH_3$, siedet unzersetzt bei 232 bis 233° und der *Aethyläther*, $C_6H_3(OH)CH_3COOC_2H_5$, ebenfalls unzersetzt bei 242 bis 243°. Durch fünfstündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Kalihydrat im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° wurde der Kresotinsäure-Methyläther in den *Methylkresotinsäure-Methyläther (o-Kresotinmethyläthersäure-Methyläther)* übergeführt, und dieser durch Verseifen mit Kalkmilch in das *Calciumsalz der o-Kresotinmethyläthersäure* umgewandelt. Die durch Zersetzen desselben gewonnene *o-Kresotinmethyläthersäure*, $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOH$, schmilzt bei 85°. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(OCH_3)CH_3COOAg$, krystallisirt in schönen, in trockenem Zustande lichtbeständigen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln, das *Baryumsalz*, $[C_6H_3(OCH_3)CH_3COO]_2Ba \cdot 3^1/_2 H_2O$, in kleinen, $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln. Das *Calciumsalz* lieferte bei der trockenen Destillation als Zersetzungsproducte *o-Kresotinmethyläthersäure-Methyläther*, *o-Kresol* und vermuthlich *o-Kresolmethyläther*. — Schliefslich wurde noch die bei 187° schmelzende *Oxynaphtoësäure (α-Naphtolcarbonsäure)* untersucht. Dieselbe wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit Methylalkohol und Schwefelsäure in den sich bei 78° verflüssigenden Methyläther und dieser durch fünfstündiges Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 140° in den Methoxynaphtoësäure-Methyläther übergeführt, aus welchen durch Verseifung mit wässeriger Kalilauge die *Methoxynaphtoësäure*, $C_{10}H_6(OCH_3)COOH$, erhalten wurde. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, glänzend weifsen, bei 127° schmelzenden Nadeln und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(OCH_3)COOAg$, bildet feine, lichtbeständige, in Wasser schwer lösliche Nadeln, das *Calciumsalz*, $[C_{10}H_6(OCH_3)COO]_2Ca$, kurze, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Bei der trockenen Destillation scheint sich das Calciumsalz der Methoxynaphtoësäure auffallender Weise anders zu verhalten, als die bisher in dieser Richtung untersuchten Aethersäuren, indem die Bildung von Methoxynaphtoësäure-Methyläther aus demselben nicht beobachtet werden konnte. Als Zersetzungsproducte desselben wurden nur *α-Naphtol* und *Naphtolmethyläther* nachgewiesen. *Wt.*

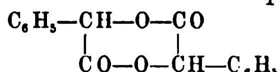
E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von p-Chlor-m-oxybenzoësäure. D. R.-P. Nr. 74493[1]). — Man läfst Chlor oder Schwefeldichlorid ($SCl_2$) auf m-Oxybenzoësäure in

[1]) Patentbl. 15, 359.

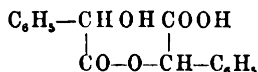
einem Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig) einwirken. Die *p-Chlor-m-oxybenzoësäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen verfilzten Nadeln. *Sd.*

Chr. Göttig. Ueber die Bildung von Chlorhydrinestern im Allgemeinen und einen neuen Dichlorhydrinester der Anissäure [1]). — Im Hinblick auf seine frühere Beobachtung [2]), nach welcher die drei Oxybenzoësäuren beim Behandeln in Glycerinlösung mit Salzsäuregas nicht Oxybenzoësäureglycerinäther, sondern hauptsächlich Dichlorhydrinester liefern, fand Göttig, dafs auch ganz anders constituirte Säuren, wie die Gallussäure und Bernsteinsäure bei analoger Behandlung theilweise Dichlorhydrinester liefern, während die der Oxybenzoësäure nahestehende Phtalsäure dabei chlorfreie Producte liefert. Auch beim mehrstündigen Behandeln einer über 100° im Kochsalzbade erhitzten Lösung von Anissäure in der etwa 30fachen Menge Glycerin mit Salzsäure wurde ein *Anissäure-α-Dichlorhydrinester*, $CH_3O-C_6H_4$, $-CO-OCH_2-CHCl-CH_2Cl = C_{11}H_{12}O_3Cl_2$, gewonnen, welcher meist sternförmig gruppirte Krystallnadeln bildet, bei 74 bis 76° schmilzt und in Wasser schwer, dagegen in Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung ist er schwer zersetzbar, er zerfällt aber dann beim Erhitzen mit krystallisirtem Barythydrat oder concentrirter Kalilauge unter Bildung von anissaurem Salz und Epichlorhydrin. *Wt.*

C. A. Bischoff und P. Walden. Ueber Derivate der Mandelsäure [3]). — Die Verfasser versuchten vergeblich die *Mandelsäure*, $C_6H_5-CHOH-COOH$, durch Schliefsung zu einem sechsgliedrigen Ringe in eine dem Lactid entsprechende Verbindung



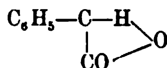
überzuführen. Beim Erhitzen der Mandelsäure im Oelbade auf 200 bis 205° erhielten sie neben abdestillirendem Wasser und Benzaldehyd als Rückstand einen festen, glasartigen, durchsichtigen, stark lichtbrechenden, bei ca. 60° schmelzenden, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslichen, in Wasser, Aether und Ligroin unlöslichen *Körper*, der nach den Analysen ein Gemisch des ersten Esteranhydrids,



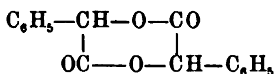
---

[1]) Ber. 27, 1602—1604. — [2]) Ber. 24, 508, 2241, 3845; 25, 811; JB. f. 1891, S. 1850 ff.; f. 1892, S. 1913. — [3]) Ann. Chem. 279, 118—129.

mit dem α-Lacton




bezw. dem bimeren, inneren Anhydride




zu sein schien. Beim Erhitzen der Mandelsäure im Kohlensäurestrom bis auf 230° wurde derselbe Körper erhalten, der hier aber den Schmelzp. 69 bis 71,5° zeigte. Beim Erhitzen der Mandelsäure im Vacuum entstand ein bei 42 bis 43,5° schmelzender Körper, welcher dieselben Eigenschaften zeigte, wie der eben beschriebene. Auch als die Destillation der Mandelsäure im Vacuum unterbrochen wurde, als bei 150° Gasentwickelung begann, entstand eine ähnliche, bei 54 bis 56° schmelzende Substanz. Auch die Destillation der Mandelsäure mit Phosphorpentoxyd im Vacuum ergab nur Gase, Benzaldehyd und eine nicht näher untersuchte flüchtige Phosphorverbindung als Producte. Als endlich die Mandelsäure längere Zeit unter 500 mm Druck bis auf 190° erhitzt wurde, destillirten unter Gasentwickelung Wasser und Benzaldehyd über, und der Destillationsrückstand ging bei dem nochmaligen Fractioniren unter 19 mm Druck der Hauptsache nach zwischen 180 und 230° über. Das zu feinen, gelblichen Kryställchen erstarrende Destillat wurde als das von Hintze[1]) beschriebene *Diphenylmaleïnsäureanhydrid*, $C_{16}H_{10}O_3$, erkannt. Da auf diesem Wege die Bildung eines inneren Anhydrides nicht erreicht werden konnte, wurde die Mandelsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in das ein farbloses, scharf riechendes, unter 45 mm Druck bei 124 bis 126° siedendes Oel darstellende *Phenylchloressigsäurechlorid*, $C_6H_5CHClCOCl$, übergeführt, welches durch Wasser zersetzt wurde. Die so gewonnene *Phenylchloressigsäure* wurde in ätherischer Lösung mit einer die äquivalente Menge Natrium enthaltenden, alkoholischen, 10proc. Natriumäthylatlösung unter Zusatz von Aether und Ligroin in das farblose, krystallinische, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende *Natriumsalz* umgewandelt, welches beim Erhitzen im Vacuum aber auch nicht das gesuchte innere Anhydrid, sondern lediglich ein gelbliches Oel und eine äufserst geringe Menge eines bei 117° schmelzenden Körpers (Stilben?) gab. Das schon von A. Reifsert und

[1]) Ann. Chem. 259, 64; JB. f. 1890, S. 1934.

W. Kayser[1]) und ebenfalls von J. Biedermann[2]) gewonnene, von den Verfassern durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Mandelsäure und Anilin auf 180 bis 190° dargestellte *Mandelsäureanilid*, $C_6H_5-CHOH-CONHC_6H_5$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose, perlmutterglänzende, bei 151 bis 152° schmelzende, in Säuren, Alkalien, kaltem Wasser, Aether, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig wenig, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen und wird beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das farblose, mikrokrystallinische, bei 151,5 bis 152° schmelzende Nadeln darstellende *Phenylchloressigsäureanilid*, $C_6H_5CHClCONHC_6H_5$, umgewandelt, welches durch Natriumamalgam zu dem bei 115 bis 116° schmelzenden *Phenylessigsäureanilid*, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_5$, reducirt wurde. Das dem Anilid analog dargestellte *Mandelsäure-o-toluid*, $C_6H_5CHOHCONHC_6H_4CH_3$, bildet feine, strahlige, bei 72° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Benzol, Aether, Aceton in der Kälte und in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig in der Wärme leicht lösliche Krystalle. Es lieferte beim Behandeln in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid *Phenylchloressigsäure-o-toluid*, $C_6H_5CHClCONHC_6H_4CH_3$, in weifsen, undurchsichtigen, kleinen, bei 123 bis 125° schmelzenden, in Wasser, Aether, kaltem Ligroin, Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Warzen. Das farblose, perlmutterglänzende, bei 172° schmelzende und unter 10 mm Druck oberhalb 200° unzersetzt destillirende, in Aether, heifsem Ligroin und Schwefelkohlenstoff recht schwer lösliche Blättchen darstellende *Mandelsäure-p-toluid*, $C_6H_5CHOHCONHC_6H_4CH_3$, gab beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid nur das in farblosen, vierseitigen, bei 142° schmelzenden, in Wasser, Ligroin, Soda- und Natriumhydratlösung schwer, in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Prismen krystallisirende *Phenylchloressigsäure-p-toluid*, $C_6H_5CHClCONHC_6H_4CH_3$, welches bei der Reduction mit Natriumamalgam das farblose, bei 130 bis 132° schmelzende Blättchen darstellende *Phenylessigsäure-p-toluid*, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_4CH_3$, ergab. Von den schliefslich noch dargestellten Mandelsäurenaphtaliden bildet das *Mandelsäure-α-naphtalid*, $C_6H_5CHOHCONHC_{10}H_7$, farblose, prismatische, in Wasser, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, sowie auch in kaltem

[1]) Ber. 23, 3702; JB. f. 1890, S. 1825 ff. — [2]) Ber. 24, 4083; JB. f. 1891, S. 1909 f.

Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, in kaltem Aceton leicht lösliche, bei 140° schmelzende Aggregate. Das *Mandelsäure-β-naphtalid*, $C_6H_5CHOHCONHC_{10}H_7$, schmilzt bei 189° und krystallisirt in farblosen, federartig gruppirten Blättchen, welche der α-Verbindung sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse besitzen. *Wt.*

A. Purgotti. Ueber die Reduction der Aminonitrile [1]. — In der Absicht, gemäfs den Gleichungen: I. $RCH(-CN, -NH_2) + 2H_2 = R-CH(-CH_2-NH_2, -NH_2)$ und II. $(R-, R-)C(-CN, -NH_2) + 2H_2 = (R-, R-)C(CH_2-NH_2, -NH_2)$ durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aminonitrile zu Diaminen zu gelangen, welche als Substitutionsproducte des Aethylendiamins anzusehen wären, untersuchte Purgotti die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink- und Salzsäure) auf eine Lösung des Cyanhydrins des Benzaldehyds, $C_6H_5-CH(-CN, OH)$, in alkoholischem Ammoniak und erhielt dabei wahrscheinlich das erwartete *Diamin*, $C_6H_5-CH(-CH_2-NH_2, -NH_2)$, dessen *Chlorhydrat* in noch nicht völlig reinem Zustande gegen 245° schmilzt und mit Platinchlorid das in ganz schwach hellgelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Blättchen krystallisirende *Platindoppelsalz*, $C_6H_5-C_2H_3-N_2H_4 . 2HCl . PtCl_4$, mit Benzoylchlorid die vollkommen weifse, bei 83 bis 84° schmelzende, nadelförmige Krystalle bildende Verbindung $C_6H_5-CH(-CH_2-NH-CO-C_6H_5, -NH-CO-C_6H_5)$ lieferte. *Wt.*

C. J. van Lookeren. Bericht über Indigountersuchungen [2]. — Verfasser fand, dafs der *Indigo* auch bei den Indigoferaarten einem Glykosid, dem sogenannten *Indikan*, seine Entstehung verdankt, welches zuerst von Schunck aus Isatis tinctoria abgeschieden ist. Zur Gewinnung des Indikans werden die frischen Indigoblätter fein gehackt und ausgeprefst, der gewonnene Saft filtrirt, das Filtrat mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt, von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Aus der dabei zurückbleibenden syrupartigen Masse läfst sich das *Indikan* mit Alkohol extrahiren und dieser alkoholische Extract durch Behandeln mit Aether noch reinigen. Beim Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Lösung des Indikans bei möglichst niedriger Temperatur hinterbleibt ziemlich reines Indikan als braun gefärbter Syrup. Durch Einwirkung von Alkalilösungen wird das Indikan theilweise in Indi-

[1] Gazz. chim. ital. 24, II, 427—431. — [2] Landw. Vers.-Stat. 43, 401—426.

kanin und Indiglucin gespalten, und das Indikanin läfst sich wieder in Indirubin und Indiglucin spalten. Bei dem sogenannten „Fermentiren“ der Indigoblätter wird das Indikan in *Indigweifs* und Zucker gespalten, und zwar durch ein ungeformtes Ferment, welches im lebenden Protoplasma der Blattzellen schon vorkommt und auch in dem frisch ausgeprefsten Safte in minimaler Quantität vorhanden ist. Das in den Blattzellen selbst entstandene Indigweifs entzieht dem Protoplasma oder der Cellulose der Zellmembranen Kalk, vielleicht auch Kali, Natron und Magnesia und geräth so in alkalische Lösung. In dieser Lösung kann sich beim Durchleiten von Luft das Indigweifs zu Indigblau oxydiren, das sich dann als solches ausscheidet. Das Vorhandensein von Kalk und Phosphorsäure im Indigoniederschlage läfst sich nur dadurch erklären, dafs das Indigweifs mit Kalk oder auch mit Kali und Natron verbunden gewesen ist. Beim Oxydiren werden diese frei, wobei Kalk (durch die in der Flüssigkeit vorhandene Kohlensäure) und Phosphorsäure mit dem Indigblau niedergeschlagen werden. Die alkalische Lösung des Indigweifs mufs sich jedenfalls schon in den Blattzellen bilden, um nachher mittelst Diosmose in die umgebende Flüssigkeit zu diffundiren. Das Ferment wird im Protoplasma aus Eiweifsstoffen gebildet. Dort findet also die Spaltung des Indikans statt, und entweder dort, oder in der daran grenzenden Zellmembran die Kalkaufnahme. Dafs man sich die Wirkung, welche beim sogenannten „Fermentiren“ stattfindet, innerhalb der Zelle zu denken hat, ergiebt sich noch daraus, dafs ein frischer Extract beim Oxydiren nicht weniger Indigo liefert, als wenn vor dem Oxydationsprocesse eine gewisse Zeit verläuft. Bei der Spaltung des Indikans bilden sich neben Indigweifs und Zucker noch andere Stoffe, welche später das Indigbraun und das Indigroth geben. Was endlich das „Schlagen“, den Oxydationsprocefs, anlangt, durch welchen das gelöste Indigweifs zu unlöslichem Indigblau oxydirt wird, so fand Verfasser, dafs die gröfsere oder geringere Intensität des Oxydationsprocesses keinen nennenswerthen Einflufs auf die Quantität des ausgeschiedenen Indigos ausübte, dafs aber bei einer Erhöhung der Alkalität durch Zusatz von Ammoniak, Kalkwasser, Natron- oder Kalilauge die Ausscheidung des Indigblaus eine schnellere ist. *Wt.*

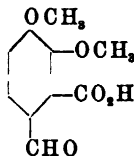
M. M. Rotten in Berlin. Verfahren zum Färben von Textilstoffen jeder Art in der Indigoküpe. D. R.-P. Nr. 75300[1]). —

[1]) Patentbl. 15, 508.

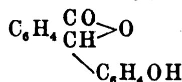
Zur Austreibung der Luft aus dem Farbbottich verwendet man an Stelle des Wasserdampfes andere, die Küpenflüssigkeit nicht nachtheilig verändernde Gase oder Dämpfe (Stickstoff, Kohlensäure, schweflige Säure). *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von carboxylirten Indigofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 73687 vom 11. Juni 1893 [Zusatz zum Patent Nr. 56273 vom 11. Juli 1890 [1]]. — Unterwirft man an Stelle der Anthranilsäure im Hauptpatent die 1-2-3-Amidophtalsäure bezw. die aus derselben durch Chloressigsäure entstehende Glycindicarbonsäure der Einwirkung schmelzenden Alkalis, so erhält man einen carboxylirten Indigo, der sich aus der angesäuerten Lösung der Schmelze in blauen Flocken ausscheidet. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 12 Proc. Anhydridgehalt bei 65° wird die *Indigocarbonsäure* sulfurirt. Das so erhaltene Product ist dem Indigocarmin sehr ähnlich, löst sich aber in Wasser mit wesentlich grünerer Farbe. Es färbt ungebeizte Wolle direct, jedoch in viel grüneren Tönen als Indigocarmin. Bei Anwendung von Schwefelsäure mit höherem Anhydridgehalt lassen sich leichter lösliche Sulfosäuren erhalten, die auf Wolle in noch grünerer Nüance färben. *Min.*

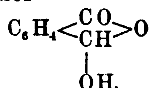
A. Bistrzycki und G. S. Oehlert. Ueber Condensationsproducte von $\alpha$-Aldehydsäuren und Phenolen [2]). — Die Phtalaldehydsäure sowie die Opiansäure




liefern in 73proc. Schwefelsäure mit Phenolen farblose Condensationsproducte (dagegen mit concentrirter Schwefelsäure gefärbte). Mit Phenol bildet sich das *Oxyphenylphtalid* von der Formel




und vom Schmelzp. 148 bis 151°. Die Säure reagirt dabei also nach der tautomeren Formel




[1]) Patentbl. 15, 283. — [2]) Ber. 27, 2632—2640.

Die Verbindung bildet ein in Soda unlösliches Monoacetylproduct. Seine alkalischen Lösungen (welche wohl unter Sprengung des Lactonringes zu Stande kommen) sind farblos. Bei der Zinkstaubdestillation bildet sich Anthracen. Durch Nitriren entsteht *Nitrooxyphenylphtalid* (Schmelzp. 152 bis 153°), durch Bromiren ein Dibromid (Schmelzp. 223 bis 224°). Das Monoacetat hat den Schmelzp. 125 bis 126,5°. o-Nitro-, α-Dinitro-, o-Amidophenol sowie Phenetol konnten mit der Phtalaldehydsäure nicht condensirt werden, da dieselbe dabei in ein noch nicht näher untersuchtes Anhydrid überging. Dagegen wurden dargestellt durch Condensation mit m-Kresol *m-Kresylphtalid* (Schmelzp. 169 bis 170°), mit Resorcin das *Resorcylphtalid* (unter Anwendung von 58proc. Schwefelsäure; Schmelzp. 130°). Letzteres ist charakterisirt durch ein bei 197,5 bis 199,5° schmelzendes Dibromid. Das *Orcylphtalid* schmilzt bei 241 bis 242°, das *Pyrogallolphtalid* bei 175 bis 177°. In ganz ähnlicher Weise liefert die Opiansäure bei Anwendung höchstens 73proc. Schwefelsäure farblose Mekoninderivate, welche sich farblos in Alkalien lösen. Beschrieben wird das bei 160 bis 170° schmelzende, mit Phenol erhaltene *Oxyphenylmekonin*, dem ein Nitroderivat vom Schmelzp. 177,5 bis 179° und ein Dibromid vom Schmelzp. 195,5 bis 196,5° zugehört. Auch ein *m-Kresylmekonin* (mit m-Kresol) wurde erhalten. Aehnliche Versuche, von der Nitro- und Bromopiansäure ausgehend, waren erfolglos. *Mg.*

Edw. Hjelt. Ueber die Geschwindigkeit der Cumarinbildung[1]). — Die Bestimmungen wurden mit gewöhnlichem *Cumarin*, mit *Methylcumarin*, blättrige Krystalle vom Schmelzp. 84°, und *Isopropylcumarin*, monokline Nadeln vom Schmelzp. 54°, ausgeführt; die beiden letzteren Verbindungen wurden nach Perkin's Methode dargestellt. Die Versuchslösungen enthielten $^1/_{100}$ Mol. Cumarinsäure im Liter; die rückständige unveränderte Säure wurde mit $^1/_{50}$ normaler Natronlauge titrirt. Die Reaction verlief bei 25° zu rasch und wurde daher bei + 3° verfolgt. Die Wasserabspaltung geht bei den Cumarinsäuren viel rascher als bei den lactongebenden Säuren vor sich. Die Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dafs die für die Wasserabspaltung günstige Cis-Lage durch die doppelte Bindung fixirt ist. Die substituirenden Alkyle begünstigen auch bei den Cumarinen die Reaction. *Min.*

E. Erlenmeyer jun. u. N. Knight. Ueber die Entstehung von Oxylactonen aus Phenylbrenztraubensäure[2]). — Durch zwölf-

[1]) Ber. 27, 3331—3333. — [2]) Daselbst, S. 2222—2226.

stündiges Kochen von 40 g reinem Phenylcyanbrenztraubensäureester mit 350 ccm Schwefelsäure (2 Thle. Schwefelsäure und 3 Thle. Wasser) am Rückflufskühler und Auskochen des hierbei sich bildenden braungelben Oeles mit verdünnter Schwefelsäure, bis keine Phenylbrenztraubensäure mehr in Lösung geht und das Oel nach mehrtägigem Kochen endlich krystallinisch erstarrt, wurde ein bei 171° schmelzender *Körper* von der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ erhalten, welchen die Verfasser der Kürze halber als *Benzyllacton* bezeichnen. Dieses *Benzyllacton* erwies sich als völlig identisch mit der von Ploechl[1]) bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus $\alpha$-Benzoylamidozimmtsäure durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhaltenen Verbindung. Es entsteht auch beim Erhitzen einer Lösung von Phenylbrenztraubensäure in verdünnter Schwefelsäure und scheint sich aus 1 Mol. Phenylbrenztraubensäure und 1 Mol. Phenyläthylaldehyd zu bilden. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine Grünfärbung, die aber in ihrer Nüance von der der Phenylbrenztraubensäure verschieden ist. Wird das Benzyllacton in der Kälte mit ziemlich verdünnter Natronlauge versetzt, so löst es sich momentan auf und ein *Natriumsalz* scheidet sich dann in prachtvollen Blättchen aus. Dasselbe ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, löst sich auch in heifsem Aether und besitzt stark alkalische Reaction. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes scheidet Salzsäure das ursprüngliche Benzyllacton wieder ab. Wird das Natriumsalz erwärmt, so tritt deutlich der Geruch von Phenyläthylaldehyd auf. Durch Destillation in alkalischer Lösung zerfällt das Benzyllacton in seine Bestandtheile: Phenylbrenztraubensäure und Phenyläthylaldehyd. Beim Kochen des Natriumsalzes des Benzyllactons in absolut alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflufskühler erhält man die *Methylverbindung des Benzyllactons*, welche bei 102° schmilzt und die grüne Eisenchloridreaction nicht mehr zeigt. Die in analoger Weise dargestellte *Benzylverbindung des Benzyllactons* schmilzt bei 67° und krystallisirt in prachtvollen Säulen. Ein dem Benzyllacton analoger, als *Phenyllacton* bezeichneter Körper von der Formel $C_{16}H_{12}O_3$ wurde durch Einwirkung von rauchender Salzsäure (50 ccm) auf ein Gemisch von Phenylbrenztraubensäure (10 g) und Benzaldehyd in der Kälte gewonnen. Dieses *Phenyllacton* schmilzt bei 206°, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, färbt sich in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid grün und zerfällt beim

[1]) Ber. **16**, 2818; JB. f. 1883, S. 1202 f.

Erhitzen in alkalischer Lösung wieder in Benzaldehyd und Brenztraubensäure. Es bildet ebenfalls, wie das Benzyllacton, ein in Wasser schwer lösliches, alkalisch reagirendes *Natriumsalz*. *Wt.*

Adolph Bernhard. Ueber die Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther [1]. — W. H. Perkin jun. [2] hat in einer Reihe von Versuchen die Analogie zwischen dem Benzoylessigäther und dem Acetessigäther nachgewiesen; er stellte die mono- und die dialkylirten Benzoylessigäther dar und zeigte, dafs dieselben, sowie auch der Benzoylessigäther, sowohl der Säure- als auch der Ketonspaltung fähig sind. Verfasser hat die Einwirkung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorameisenäther auf die Metallverbindungen und von Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid auf den freien Benzoylessigäther näher untersucht. Die Resultate der Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Der Benzoylessigäther ist in seinem Gesammtverhalten dem Acetessigäther vollkommen analog. 2. Es besteht eine vollständige Analogie zwischen der Einwirkung von Säureanhydriden auf die $\beta$-Ketonsäureäther und der von Acylchloriden auf ihre Metallverbindungen. 3. Die diacylirten Derivate der $\beta$-Ketonsäureäther und der 1,3-Diketone entsprechen der allgemeinen Formel (ROC)(R'OC)C:C(R)O.COR, während den dialkylirten Derivaten die Formel ROOC.$CR_2$.COR zukommt. Aus der Darstellungsweise des Benzoylessigäthers aus Benzoëäther, Natriumäthylat und Essigäther [Claisen und Lowman [3]] ergiebt sich für den Natriumbenzoylessigäther die Formel $C_6H_5.C(ONa):CH.COOC_2H_5$. Letzterer ist mit der aus Benzoylessigäther und Natriumdraht in ätherischer Lösung entstehenden Metallverbindung identisch, da diese mit Benzoylchlorid das Benzoat $C_6H_5.CO.C(CO_2C_2H_5):CO(C_6H_5).CO.C_6H_5$ liefert. — Die Kupfersalze des Benzoylessigäthers und seiner $\alpha$-Acylabkömmlinge lassen sich fast quantitativ gewinnen, wenn man in eine alkoholische Lösung des Esters wässeriges Kupferacetat einfliefsen läfst. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kupferbenzoylessigäther, $C_6H_5.C(Ocu):CH.CO_2C_2H_5$, in Aethersuspension wurden erhalten: 1. *Benzoylessigäther*. 2. *Dibenzoylessigäther* ($\alpha$-Benzoyl-$\beta$-oxyzimmtäther), $C_6H_5.C(OH):C(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$, welcher in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 112° krystallisirt und mit der von Perkin und Stenhouse erhaltenen Verbindung identisch ist. Die Kupferverbindung $C_{36}H_{30}O_8Cu$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in Nadeln vom

[1]) Ann. Chem. 282, 153—191. — [2]) Ber. 15, 2705; 16, 2128; JB. f. 1882, S. 950; f. 1883, S. 1199. — [3]) Ber. 20, 653; JB. f. 1887, S. 2050.

Schmelzp. 221°. 3. *β-Benzoyloxyisozimmtäther*. 4. *α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther*, $C_6H_5.CO.C(CO_2C_2H_5):C(C_6H_5).O.CO.C_6H_5$, krystallisirt aus Aether in dicken Prismen vom Schmelzp. 98° und ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heifsem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Sehr beständig gegen Natronlauge. Liefert mit Natriumäthylat Benzoëäther, α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther und geringe Mengen Benzoësäure. Wird durch Phenylhydrazin in Benzoylphenylhydrazin und α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther gespalten. Mit Brom bei —15° in $CCl_4$-Lösung entsteht *α-Bromdibenzoylessigäther*, $C_{18}H_{15}O_4Br$, welcher aus heifsem Ligroin in Tafeln vom Schmelzp. 109 bis 110°, aus Aether in Prismen krystallisirt und in allen organischen Lösungsmitteln, aufser kaltem Ligroin, leicht löslich ist. Er läfst sich in ähnlicher Weise aus α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther und aus dem α-Benzoyl-β-acetoxyzimmtäther erhalten. Der α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther kann auch durch Behandlung des Kupfer- oder Natriumsalzes des α-Benzoyl-β-oxyzimmtäthers mit Benzoylchlorid dargestellt werden; entsteht ferner beim Behandeln von Natriumbenzoylessigäther mit Benzoylchlorid. — Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kupferbenzoylessigäther verläuft die Hauptreaction im Sinne der directen Ersetzung des Metalls und resultiren als Producte: β-Acetoxyisozimmtäther, Benzoylessigäther und α-Benzoyl-β-oxycrotonäther (Benzoylacetessigäther), $C_6H_5.CO.C(CO_2C_2H_5):C(OH).CH_3$. Letzterer Körper wurde zuerst von Bonné[1]) dargestellt und untersucht. Der *β-Acetoxyisozimmtäther*, $C_6H_5.C(OCOCH_3):CH.CO_2C_2H_5$, ist neutraler Natur und stellt ein etwas gelblich gefärbtes Oel dar, welches unter 13 mm Druck bei 176° mit geringer Zersetzung siedet und beim Schütteln mit Ligroin bei —15° zu langen Nadeln vom Schmelzp. 27 bis 28° erstarrt. Natriumäthylat spaltet bei 0° in alkoholischer Lösung die Substanz in Essigäther und in Natriumbenzoylessigäther. Phenylhydrazin reagirt unter Bildung von Acetylphenylhydrazin und Benzoylessigäther. — *α-Benzoyl-β-acetoxycrotonäther*, $C_6H_5.CO.C(CO_2C_2H_5):C(OCOCH_3).CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Kupferbenzoylacetessigäther mit Acetylchlorid in Benzolsuspension auf 90° und stellt ein braunes, sehr unbeständiges, nicht destillirbares Oel dar. — Durch Erwärmen von Kupferbenzoylessigäther und Chlorkohlensäureäthyläther in Benzollösung auf 90 bis 95° erhält man *Benzoylmalonsäureäther*, $C_6H_5.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2$, welcher ein schwach gelblich gefärbtes Oel darstellt und unter 13 mm Druck bei 192 bis 193° mit sehr

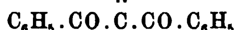
[1]) Ann. Chem. 187, 1; JB. f. 1877, S. 689.

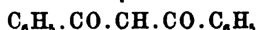
geringer Zersetzung siedet. Er ist eine starke Säure, löst sich in Soda und wird durch Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder ausgeschieden. Er löst sich in allen organischen Lösungsmitteln aufser Ligroin; zerfällt bei der Destillation mit Wasserdampf glatt in Benzoylessigäther, Kohlensäure und Alkohol. Das *Kupfersalz*, $C_{28}H_{30}O_{10}Cu$, krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in dunkelgrünen Nadeln vom Schmelzp. 180° und ist in Aether etwas, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in absolutem Alkohol leicht löslich. Neben dem Benzoylmalonsäureäther erhält man bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Kupferbenzoylessigäther Benzoylessigäther, Dibenzoylbernsteinsäureäther und *β-Carbäthoxyisozimmtäther*, $C_6H_5 . C(OCO_2C_2H_5) : CH . CO_2C_2H_5$, welcher neben Benzoylmalonäther und Benzoylessigäther auch bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Natriumbenzoylessigäther entsteht. Der β-Carbäthoxyisozimmtäther ist ein dickes, gelblich gefärbtes, neutrales Oel, welches unter 15 mm Druck bei 200 bis 202° unter Zersetzung siedet. Aus obigen Resultaten ergiebt sich eine weitere experimentelle Bestätigung der von Nef gegebenen Erklärung der Einwirkung von Säurechloriden auf die Salze der dem Acetessigester analogen Verbindungen. Hervorzuheben ist, dafs Chlorkohlensäureäther bei der Einwirkung auf Natracetessigäther hauptsächlich directe Ersetzung des Metalls bewirkt, d. h. vorwiegend β-Carbäthoxyisocrotonäther erzeugt, während er mit Natriumbenzoylessigäther fast gleiche Mengen von β-Carbäthoxyisozimmtäther (directe Ersetzung des Metalls) und Benzoylmalonäther (Addition) bildet. Die Versuche mit Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid ergaben folgende Resultate. 1. Benzoylessigäther und Essigsäureanhydrid liefern Benzoylacetessigester (20 bis 30 Proc.), ein Gemenge von β-Acetoxyisozimmtäther und α-Benzoyl-β-Acetoxycrotonäther (20 Proc.), Acetophenon (15 Proc.), Essigsäure, Essigäther und Benzoylessigäther (18 bis 32 Proc.). 2. Benzoylessigäther und Benzoësäureanhydrid geben Dibenzoylessigäther (50 Proc.), geringe Mengen Tribenzoylmethan und Dehydrobenzoylessigäther, Benzoëäther, Benzoësäure, Benzoylessigäther und möglicher Weise β-Benzoyloxyisozimmtäther. 3. Die Reactionsproducte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoylacetessigäther sind α-Benzoyl-β-Acetoxycrotonäther (31 Proc.), Benzoylessigäther (12 Proc.), Benzoylaceton, Essigäther, Essigsäure und Benzoylacetessigäther. 4. Aus Oxalessigäther und Essigsäureanhydrid wurde der β-Acetoxyfumaräther (12 Proc.) erhalten. Vergleicht man die Einwirkung von Säureanhydriden auf die freien β-Ketonsäureäther mit der von Acylchloriden auf ihre Metall-

verbindungen, so ergiebt sich eine vollkommene Analogie. Die obigen Versuche, bei welchen in verschiedenen Fällen 10 bis 31 Proc. des normalen Acetats erhalten wurden, liefern den Beweis dafür, dafs die β-Ketonsäureäther in freiem Zustande Hydroxyl enthalten. Dafs die Gegenwart eines freien Hydroxyls in den β-Ketonsäureäthern nicht mit Chloracetyl nachgewiesen werden kann, ist darin begründet, dafs das Chloracetyl sich zum grofsen Theil an die sehr reactionsfähige, doppelte Bindung addirt und salzsäurefrei wird. — Das *Tribenzoylmethan*, $C_6H_5.C(OH):C(COC_6H_5)_2$, welches in geringen Mengen bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Benzoylessigester entsteht, wurde auch aus Benzoylchlorid und Kupferdibenzoylmethan bereitet. Letzteres ist ein hellgrünes Pulver, welches in allen organischen Lösungsmitteln aufser Chloroform unlöslich ist und bei 234° schmilzt. Das Tribenzoylmethan krystallisirt aus heifsem Benzol in langen, faserigen Nadeln vom Schmelzp. 224 bis 225°. Es wird mittelst Natriumäthylat in seine alkalilösliche Modification übergeführt, welche beiden Modificationen Claisen durch folgende Formeln erklärt:










Nach Verfasser ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs das Tribenzoylmethan in einen physikalischen Zustand übergegangen ist, in welchem es durch Wasser resp. Alkalien nicht mehr benetzt wird. Das Gleiche gilt auch von Dibenzoylaceton. Die neutrale, sowie auch die ketonartige Natur der von Claisen erhaltenen Modificationen ist nicht bewiesen. Da der Acetessigester (in ätherischer Lösung) sofort und vollständig bei 0° durch einmaliges Ausschütteln mit ganz verdünnter Natronlauge ausgezogen wird, so mufs derselbe mit β-Oxyisocrotonäther identisch sein, weil die Verbindung $CH_3.CO.CH_2.CO_2R$ nur völlig neutrale Eigenschaften besitzen kann. In den diacylirten Abkömmlingen der Verbindungen von der allgemeinen Formel $R.C(OH):CHOCR'$ ist das eine Acyl an Kohlenstoff, das andere an Sauerstoff gebunden. Hinsichtlich der Constitution dieser Körper, von welchen bis jetzt sechs bekannt sind, nämlich der dibenzoylirte Acetessigäther und das dibenzoylirte Acetylaceton von Nef, das dibenzoylirte Benzoylaceton von Claisen, der Tribenzoylessigäther, der Acetyldibenzoylessigäther und der Benzoyldiacetessigäther, ist eine der beiden folgenden Formeln möglich:



Nach der Formel I sollte durch Acetylirung des Dibenzoylessigesters und durch Benzoylirung des Benzoylacetessigäthers derselbe Körper $(C_6H_5CO)_2(CH_3CO)C.CO_2C_2H_5$ entstehen, was aber nicht der Fall ist. Aus Kupfer-α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther und Acetylchlorid in absolut ätherischer Lösung erhält man *α-Benzoyl-β-Acetoxyzimmtäther*, $C_6H_5.C(OCOCH_3):C(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$. Schwach bräunlich gefärbtes Oel, welches nicht unzersetzt destillirt. Wird von Natriumäthylat in Essigäther und Natrium-α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther zerlegt. Mit Brom entstehen Acetylbromid und α-Bromdibenzoylessigäther vom Schmelzp. 109 bis 110°. Durch Erhitzen von Kupferbenzoylacetessigäther mit Benzoylchlorid und Benzol auf ca. 100° am Rückflufskühler entsteht *α-Benzoyl-β-benzoyloxycrotonäther*, $CH_3.C(OCOC_6H_5):C(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$, welcher mit dem von Nef aus Kupferacetessigäther und Benzoylchlorid erhaltenen dibenzoylirten Acetessigäther identisch ist. Mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung liefert der α-Benzoyl-β-benzoyloxycrotonäther Benzoylphenylhydrazin und (1,5)-Diphenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäureester vom Schmelzp. 119 bis 120°. Die Metallsalze des Benzoylacetessigäthers besitzen die Formel $CH_3.C(Om):C(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$; dem freien Benzoylacetessigäther kommt die Formel $CH_3.C(OH):C(CO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$ zu. Ueber die Configuration der dem allgemeinen Ausdrucke $R.C(OCOR):C(OCR')(COR)$ entsprechenden Verbindungen vergleiche das Original. *Min.*

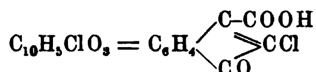
Th. Zincke und M. Engelhardt. Ueber Dichloroxyindencarbonsäure[1]). — Die Verfasser haben die Untersuchung der von Zincke und Froehlich[2]) durch Einwirkung von Alkali auf Dichlor-β-naphtachinon dargestellten *Dichloroxyindencarbonsäure* fortgesetzt. Die Säure wurde einmal durch Einwirkung von Alkali auf Dichlor-β-naphtochinon nach dem Verfahren von Zincke und Froehlich (l. c.) gewonnen und ferner auch durch Einwirkung von Alkali auf Dichlor-αβ-naphtochinonchlorid[3]) dargestellt. Das Dichlor-β-naphtochinon wurde durch Einwirkung von Chlor auf salzsaures αβ-Amidonaphtol[4]) erhalten, und zu dem Ende das frisch bereitete, gut abgeprefste salzsaure αβ-Amidonaphtol in 10 Thln. Eisessig vertheilt und, ohne zu kühlen, ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis alles Amidonaphtol in Lösung gegangen war und Salmiak sich abschied. Die rothe Lösung wurde sofort in Wasser gegossen

[1]) Ann. Chem. 283, 341—360. — [2]) Ber. 19, 2500; JB. f. 1886, S. 1678 f. — [3]) Th. Zincke, Ber. 21, 1041; JB. f. 1888, S. 1488 ff. — [4]) Ann. Chem. 278, 188.

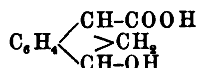
und das sich hierbei als orangerothes, krystallinisches Pulver abscheidende Dichlor-$\beta$-naphtochinon, wenn nöthig, zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt. Danach wurde es mit Wasser angerieben, unter Vermeidung von Erwärmung mit 5 bis 6 Thln. 10 proc. Natronlauge versetzt, zu der Lösung vorsichtig Salzsäure zugefügt, die dadurch ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirt und durch Zusatz von Salzsäure im Ueberschufs die gebildete Dichloroxyindencarbonsäure ausgefällt und durch Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt. Zur völligen Reinigung wird die Dichloroxyindencarbonsäure am besten vorsichtig in Wasser von 35° gelöst und nach dem Filtriren durch Zusatz von $^1/_3$ Vol. concentrirter Salzsäure wieder ausgeschieden. Für die Darstellung der Dichloroxyindencarbonsäure aus dem Dichlor-$\alpha\beta$-naphtochinonchlorid wurde derart verfahren, dafs das durch erschöpfende Einwirkung von Chlor auf $\alpha$-Naphtol in Eisessiglösung [1]) gewonnene Pentachlor-$\alpha$-ketotetrahydronaphtalin mit 10 Thln. Eisessig und der ausreichenden Menge Kaliumacetat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, das so gebildete Dichlor-$\alpha\beta$-naphtochinonchlorid mit Wasser ausgefällt, dieses nach dem Auswaschen und Trocknen mit etwas Alkohol angerieben und einige Zeit mit 4 bis 5 Thln. 30 proc. Natronlauge unter Vermeidung von Erwärmung digerirt und dann die gebildete Dichloroxyindencarbonsäure aus der Lösung, wie oben schon beschrieben, mit Salzsäure ausgefällt wurde. Die so dargestellte *Dichloroxyindencarbonsäure* krystallisirt in langen, farblosen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 99 bis 100° schmelzenden, in Aether, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwerer löslichen Nadeln. Während dieselbe, ohne Zersetzung zu erleiden, mit verdünnter Salzsäure gekocht werden kann, zersetzt sie sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung verschiedener Körper, unter welchen sich auch Dichlorketoinden findet und ein noch nicht näher untersuchter, gelblicher, in Alkohol und Eisessig schwer löslicher Körper das Hauptproduct bildet. Ebenso zersetzt sie sich beim Behandeln mit Alkali. Der *Dichloroxyindencarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_5Cl_2O_3CH_3$, krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzol in sehr gut ausgebildeten, sechsseitigen, dicken, anscheinend monoklinen, bei 137 bis 138° schmelzenden Tafeln. Seine *Acetylverbindung*, $C_{10}H_4(C_2H_3O)Cl_2O_3CH_3$, bildet bei 75 bis 76° schmelzende Nädelchen. Durch Lösen in 10 Thln. Eisessig und Erhitzen der Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure auf 100

[1]) Ber. **21**, 1044; JB. f. 1888, S. 1488 ff.

bis 110°, solange Salzsäureentwickelung stattfindet, wird die Dichloroxyindencarbonsäure in *β-Chlor-αα-ketoindencarbonsäure*:

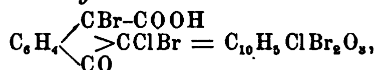



übergeführt, welche orangerothe, bei 224° schmelzende, in Aether, Alkohol und Benzol schwer, in Eisessig leichter lösliche Nadeln darstellt und sich, ohne Zersetzung zu erleiden, in Natriumcarbonat mit braunrother Farbe löst, aus welcher Lösung Essigsäure die Säure aber nicht wieder ausfällt. Natronlauge und Barytwasser zersetzen die Säure unter Bildung eines weifsen Körpers. Der *β-Chlor-αα-ketoindencarbonsäure-Methyläther*, $C_9H_4ClO-COOCH_3$, bildet lange, dicke, bei 105° schmelzende, in Aether, Benzol und Eisessig leicht lösliche Nadeln von bräunlich gelber Farbe. Der *Aethyläther*, $C_9H_4ClO-COOC_2H_5$, krystallisirt in langen, gelben, bei 99 bis 100° schmelzenden, in Aether, Eisessig und Benzol leicht löslichen Nadeln. Das *Oxim*, $C_9H_4Cl(NOH)COOH$, wird, aus Alkohol krystallisirt, in dunkelgelben, bei 256° schmelzenden, in Natronlauge ohne Zersetzung löslichen Nadeln erhalten. Die *Acetylverbindung* krystallisirt in rothen, bei 218° schmelzenden Nadeln. Das *Oxim des Aethyläthers*, $C_9H_4Cl(NOH)COOC_2H_5$, bildet feine, gelbe, in Alkali ohne Zersetzung lösliche, bei 188° schmelzende Nadeln. Durch Natriumamalgam unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure wird die Chlorketoindencarbonsäure in eine weifse, amorphe Flocken bildende *Säure*:




übergeführt, von welcher das Silbersalz und die Acetylverbindung dargestellt wurden. Durch Alkali und ebenso auch durch Barytwasser wird die Chlorketoindencarbonsäure nach der Gleichung: $2\,C_{10}H_5ClO_3 + 2\,H_2O = C_{20}H_{13}ClO_8 + HCl$ zersetzt; der entstandene Körper $C_{20}H_{13}ClO_8$ krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen, weifsen, bei 245° schmelzenden Nädelchen. Durch Einleiten von Chlor in die Lösung der Chlorketoindencarbonsäure in verdünnter Sodalösung erhält man die unter Aufschäumen bei 130° schmelzende *Dichlordiketohydrindencarbonsäure*, $C_{10}H_6Cl_2O_4 . H_2O$, welche bei der Oxydation das bei 127° schmelzende *Dichlordiketohydrinden* liefert und deren *Methyläther* bei 122° schmilzt. In gleicher Weise wird durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf die Chlorketoindencarbonsäure die farblose, prismatische, bei 127° schmelzende Krystalle dar-

stellende *Chlorbromdiketohydrindencarbonsäure*, $C_{10}H_6ClBrO_4 . H_2O$, gewonnen, welche bei der Oxydation das von Zincke und Gerland [1]) beschriebene *Chlorbromdiketohydrinden* liefert. Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in auf etwa 200° erhitzte Chlorketoindencarbonsäure erhält man unter Abspaltung von Kohlensäure *Tetrachlorketohydrinden*, $C_9H_4Cl_4O$, in wasserhellen, bei 107° schmelzenden Täfelchen. Dasselbe erwies sich als völlig identisch mit der von Zincke und Froehlich [2]) erhaltenen Verbindung, wurde zu dem charakteristischen Dichlorketoinden reducirt und durch Alkali unter Bildung der bei 163° schmelzenden o-Trichlorvinylbenzoësäure gespalten. Durch Brom wird die Chlorketoindencarbonsäure in die *Chlordibromketohydrindencarbonsäure*:

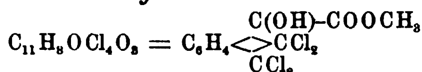


übergeführt, welche kleine, weifse, bei 171° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin schwer lösliche Nadeln bildet, sich ohne Zersetzung in Natriumcarbonat löst, von Natronlauge aber nach der Gleichung: $C_{10}H_5ClBr_2O_3 + H_2O = C_{10}H_6ClBrO_4 + HBr$ unter Bildung einer *zweibasischen Säure*, $C_{10}H_6ClBrO_4$, zersetzt wird. Dieselbe bildet, aus Wasser krystallisirt, kleine, weifse, bei 214° schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_4ClBrO_4Ba . H_2O$, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem und scheidet sich in weifsen Häuten und Schuppen ab. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_4ClBrO_4Ag_2$, stellt einen amorphen, weifsen Niederschlag dar. Der *Methyläther*, $C_{10}H_4ClBrO_4(CH_3)_2$, bildet kleine, weifse, bei 95° schmelzende Nadeln. Durch 24 stündiges Stehenlassen der mit Chlor gesättigten Lösung der Dichloroxyindencarbonsäure in 10 Thln. Eisessig erhält man ein *Lacton*, $C_{10}H_5Cl_3O_3$, welches in wasserhellen, gut ausgebildeten, glänzenden, dicken, bei 87° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzin weniger löslichen Prismen krystallisirt, beim Kochen mit Wasser, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und ebenso auch beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure leicht in *Dichlorketoinden* übergeht und durch Natriumcarbonat in die *Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure*, $C_{10}H_6Cl_2O_4 . H_2O$, übergeführt wird, welche aus Aether-Benzin in farblosen, schönen, bei 130° schmelzenden Prismen krystallisirt und bei der Oxydation das bei 127° schmelzende *Dichlordiketohydrinden* liefert. Ihr *Methyläther*

---

[1]) Ber. 20, 3227; JB. f. 1887, S. 1331 ff. — [2]) Ber. 20, 1265; JB. f. 1887, S. 1487 ff.

schmilzt bei 122 bis 123°. Durch Einwirkung von Chlor auf den Dichloroxyindencarbonsäure-Methyläther wurde schliefslich noch der schon von Zincke und Arnst[1]) beschriebene *Tetrachloroxyhydrindencarbonsäure-Methyläther*:



$$C_{11}H_8OCl_4O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)-COOCH_3\\CCl_2\\CCl_2\end{matrix}>$$

nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Benzin in farblosen, bei 166° schmelzenden Krystallen erhalten. *Wt.*

H. Gradenwitz. Zur Kenntnifs der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° [2]). — Bezüglich der Constitution der *β-Oxynaphtoësäure* vom Schmelzp. 216°, die schon von Schoepff[3]), Schmid[4]) und v. Kostanecki[5]) festgestellt worden, wies Verfasser noch nach, dafs diese bei 216° schmelzende β-Oxynaphtoësäure beim Ersatz ihrer Hydroxylgruppe durch Chlor vermittelst Phosphorpentachlorids und darauf folgende Reduction mit Natriumamalgam keine α-Naphtoësäure liefert, wie Hosaeus[6]) angiebt, sondern dafs die hierbei gewonnene, bei 160° schmelzende Säure unzweifelhaft die *Dihydro-β-naphtoësäure* ist. Im Weiteren wurden noch einige Derivate der bei 216° schmelzenden β-Oxynaphtoësäure dargestellt. Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung in der Kälte wurde die β-Oxynaphtoësäure in *Monobromoxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5Br(OH)COOH$, übergeführt, welche aus Alkohol oder Eisessig in langen, gelben, unter Zersetzung bei 233 bis 235° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in kaltem Eisessig und heifsem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das *Baryum-*, *Blei-* und *Silbersalz* sind gelb gefärbt und schwer löslich. *Monochloroxynaphtoësäure*, $C_{10}H_5Cl(OH)COOH$, durch Einleiten von Chlorgas in eine gesättigte Lösung von Oxynaphtoësäure in Eisessig dargestellt, bildet schöne, gelbe, unter Zersetzung bei 231 bis 233° schmelzende Nadeln. Der durch Nitriren des Oxynaphtoësäure-Methyläthers in Eisessig mit der berechneten Menge mit etwas Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 gewonnene *Nitrooxynaphtoësäure-Methyläther*, $C_{10}H_5(NO_2)(OH)COOCH_3$, krystallisirt aus Eisessig und Methylalkohol in schönen, gelben Nadeln, aus Essigsäureanhydrid in glänzenden, gelben Blättchen, schmilzt bei 189° und ist in Wasser und kalter Sodalösung fast unlöslich. Durch Zinn und Salzsäure vom spec.

[1]) Ann. Chem. 267, 333; JB. f. 1892, S. 1597. — [2]) Ber. 27, 2621—2624. — [3]) Ber. 25, 2741; 26, 1121; JB. f. 1892, S. 2015 ff.; f. 1893, S. 1342. — [4]) Ber. 26, 1114; JB. f. 1893, S. 1341. — [5]) Ber. 26, 2897; JB. f. 1893, S. 1338. — [6]) Ber. 26, 665; JB. f. 1893, S. 1339.

Gew. 1,19 wird er zu dem *Amidooxynaphtoësäure-Methyläther*, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)COOCH_3$, reducirt, welcher schöne, gelbe, in Säuren und Basen und in den üblichen Lösungsmitteln lösliche, in Sodalösung und Natriumacetatlösung unlösliche, bei 106° schmelzende Nadeln bildet und in kalter schwefelsaurer Lösung mit kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung zu einem *β-Naphtochinoncarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_5(O_2)COOCH_3$, oxydirt wird, der sich aus der Lösung in orangerothen, glänzenden, unter 100° sich schon zersetzenden Flittern absetzt. Ebenso wie die Amidooxynaphtoësäure gemäfs den Angaben von Robertson[1]) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in β-Naphtohydrochinoncarbonsäure übergeht, wird auch der β-Amidooxynaphtoësäure-Methyläther auf gleichem Wege in den ganz helle, gelbliche, bei 99° schmelzende Nadeln bildenden *β-Naphtohydrochinoncarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_5(OH)_2COOCH_3$, umgewandelt. Die durch halbstündiges Kochen der Oxynaphtoësäure mit Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetyloxynaphtoësäure*, $C_{10}H_6(OCOCH_3)COOH$, krystallisirt in farblosen, bei 176 bis 177° schmelzenden Nadeln. Der durch Acetyliren des Oxynaphtoësäure-Methyläthers erhaltene *Acetyloxynaphtoësäure-Methyläther* bildet prachtvoll seideglänzende, bei 101° schmelzende Nadeln. *Wt.*

R. Přibram und C. Glücksmann. Ueber die Bildung von α-Naphtoldithiocarbonsäure[2]). — In Ergänzung ihrer früheren Mittheilung[3]) berichteten die Verfasser über die Einwirkung von Kaliumthiocarbonat auf α-Naphtol. Sie fanden, dafs sowohl beim Erhitzen von α-Naphtol (20 g) mit Kaliumthiocarbonat (30 g) im geschlossenen Rohre auf 125 bis 130°, als auch schon beim Erhitzen von α-Naphtol mit der anderthalb- bis zweifachen Menge Kaliumthiocarbonat am Rückflufskühler *α-Naphtoldithiocarbonsäure*, $C_{11}H_8OS_2$, gebildet wird, welche ein dunkelgelbes, unter Zersetzung und Schwärzung bei 110° schmelzendes, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol nur spurenweise lösliches Pulver darstellt. In Alkalien löst sich die α-Naphtoldithiocarbonsäure mit rother Farbe. Die Lösung ihres Natriumsalzes wird durch lösliche Salze der Schwermetalle gelbroth, rothviolett oder braun gefällt. Gegen Nitroprussidnatrium verhält sich die α-Naphtoldithiocarbonsäure analog der Resorcindithiocarbonsäure. Eine bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung (Mermet'sches Reagens)

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 534; JB. f. 1893, S. 1343. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 605—612; Wien. Akad. Ber. 103, IIb, 478—485. — [3]) Monatsh. Chem. 13, 623; JB. f. 1892, S. 1998 ff.

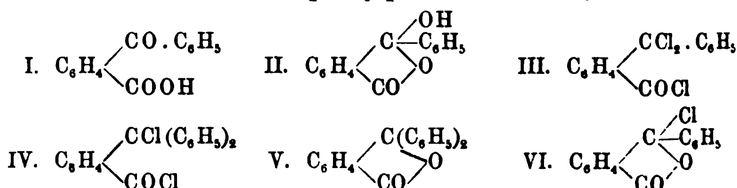
wird durch eine ammoniakalische Lösung der α-Naphtoldithiocarbonsäure intensiv grün, durch eine Lösung der Säure in Kalilauge rothbraun gefärbt. Durch Erhitzen einer Lösung der α-Naphtoldithiocarbonsäure in der sechsfachen Menge einer 60proc. Aetzkalilösung auf 125 und schliefslich auf 135° wird dieselbe in die von Schmidt und Burkard[1]) durch Einwirkung flüssiger Kohlensäure auf α-Naphtolnatrium erhaltene, bei 186 bis 187° schmelzende *α-Naphtolcarbonsäure* übergeführt. Die α-Naphtoldithiocarbonsäure entsteht auch, wenn man nach dem Vorgange von Lippmann u. Fleifsner[2]) α-Naphtol (50 g) in einer Druckflasche 16 Stunden mit frisch bereitetem Kaliumxanthogenat (55 g) und etwas absolutem Alkohol erhitzt. Während man bei der Einwirkung von Kaliumthiocarbonat auf α-Naphtol nur gegen 10 Proc. Dithiocarbonsäure erhält, wird hier gegen 70 Proc. des angewendeten α-Naphtols in Dithiocarbonsäure übergeführt. Schliefslich entsteht die α-Naphtoldithiocarbonsäure auch beim Erhitzen von frisch bereitetem Kaliumnaphtylat mit Schwefelkohlenstoff in einer Druckflasche. Die Verfasser glauben die Bildung dieser Säure auf diesem Wege durch die beiden Gleichungen: $KO-C_{10}H_7 + CS_2 = (S=, KS-)C-OC_{10}H_7$ und $(S=, KS-)C-OC_{10}H_7 = (S=, KS-)C-C_{10}H_6-OH$ erklären zu können. *Wt.*

A. Haller u. A. Guyot. Ueber die Dimethyl- und Diäthylamidobenzoylbenzoësäuren und das Dimethylanilinphtaleïn[3]). — Wird Dimethylanilin in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid versetzt und dann Phtalsäureanhydrid langsam in fein pulverisirtem Zustande zugegeben, so erhält man nach vollendeter Umsetzung und nach dem Erkalten einen theerigen Rückstand und eine obenauf schwimmende Schwefelkohlenstoffschicht. Nach dem Abgiefsen der letzteren löst man den Rückstand in Schwefelsäure (1:5), giebt zu der Lösung verdünntes Ammoniak und reinigt die abgesaugte Fällung durch Krystallisiren aus Alkohol. Die so gebildete *Dimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_4(COOH).CO.C_6H_4N(CH_3)_2$, stellt schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 199° dar. Das *Natriumsalz*, $C_{16}H_{14}NO_3Na$, bildet ein rein weifses, krystallinisches Pulver, der *Methylester* Krystalle vom Schmelzp. 128°. Die von O. Fischer bereits beschriebene Verbindung, das *Dimethylanilinphtaleïn*, $C_{24}H_{24}O_2N_2$, wird leicht gewonnen, wenn man auf eine Mischung von Dimethylamidobenzoylbenzoësäure und Dimethylanilin Chlorphosphor reagiren läfst. Die

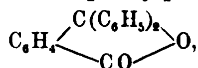
[1]) Ber. 20, 2699; JB. f. 1887, S. 2149 ff. — [2]) Monatsh. Chem. 9, 296; JB. f. 1888, S. 2026 ff. — [3]) Compt. rend. 119, 205—207.

Ausbeute beträgt 90 Proc. der Theorie. Wird Dimethylanilinphtaleïn mit Zink und Salzsäure reducirt, so bildet sich, wie bekannt, Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure, d. h. die Leukobase von dem o-carboxylirten Malachitgrün. Bei der Oxydation liefert nun diese Base kein Grün, da das Dimethylanilinphtaleïn regenerirt wird. Esterificirt man jedoch vor der Oxydation die Carboxylgruppe, so entstehen durch Oxydation Farbstoffe. Wird bei Darstellung der Dialkylamidobenzoylbenzoësäure anstatt Dimethylanilin das Diäthylanilin angewandt, so kommt man zu der *Diäthylamidobenzoylbenzoësäure*, die gelbe Krystalle vom Schmelzp. 180° bildet. *Tr.*

A. Haller u. A. Guyot. Ueber neue, von der Benzoylbenzoësäure abstammende Derivate[1]). — Läfst man auf in Schwefelkohlenstoff suspendirte Benzoylbenzoësäure Phosphorpentachlorid einwirken, so tritt lebhafte Reaction ein und nach dem Vertreiben des Schwefelkohlenstoffs, sowie der Phosphorchloride im Vacuum unter 100° hinterbleibt ein braunes Oel, das mit Wasser die Benzoylbenzoësäure regenerirt. Behandelt man dieses Oel in Benzollösung mit Aluminiumchlorid, so entsteht *Diphenylphtalid*. Es sind nun für die Benzoylbenzoësäure, wenn man die dissymmetrische Formel für das Diphenylphtalid annimmt, zwei Formeln



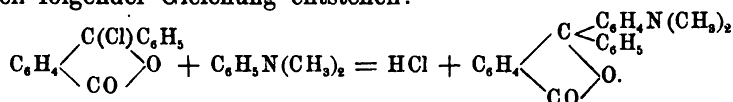
möglich (I und II). Im ersten Falle würde das Trichlorderivat die Formel III haben und würde die Verbindung von der Formel IV geben, die dann unter Abspaltung von Salzsäure bei Anwesenheit von Wasser den Körper V liefern würde. Im anderen Falle unter Zugrundelegung der Formel II würde für das mittelst Pentachlorid entstehende Chlorid die Formel VI gelten und dieses würde dann mit Benzol das Diphenylphtalid:



geben. Bereitet man Diphenylphtalid aus Phtalylchlorid und Benzol, indem man jedoch eine nicht ausreichende Menge von Chloraluminium bei dem Versuche anwendet, so wird als Nebenproduct

[1]) Compt. rend. **119**, 139—142.

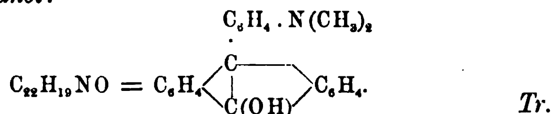
Benzoylbenzoësäure gebildet, was aber nur möglich ist, wenn man dem Chlorid die Formel VI giebt. Fügt man zu einer Lösung von Benzoylbenzoësäure in überschüssigem Dimethylanilin nach und nach die theoretische Menge von Phosphortrichlorid, das mit Dimethylanilin verdünnt ist, und sorgt dafür, dafs die Temperatur unter 50° bleibt, nimmt dann mit Wasser auf, macht alkalisch und beseitigt mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin, so hinterbleibt ein Oel, das nach langem Stehen krystallinisch erstarrt. Nach dem Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle erhält man das Product in schönen, weifsen Krystallen, die bei 119° schmelzen und das *Dimethylamidodiphenylphtalid*, $C_{22}H_{19}NO_2$, darstellen. Es bildet ein *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{19}NO_2 . HCl$. Das Dimethylamidodiphenylphtalid kann nach folgender Gleichung entstehen:



Reducirt man dieses Phtalid in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so erhält man *Dimethylamidotriphenylmethan-o-carbonsäure:*



Dieselbe bildet kleine, weifse Krystalle (aus Xylol) vom Schmelzpunkt 190° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure *Dimethylamidophenylanthranol*:



*Tr.*

## Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

W. Heinisch. Ueber einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols[1]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers erhält man bei der Nitrirung der Veratrumsäure die bei 187 bis 188° schmelzende *Nitroveratrumsäure* und daneben noch bei 91° schmelzendes *Mononitroveratrol* und bei 128° schmelzendes *Dinitroveratrol.* Bei der Reduction der Nitroveratrumsäure mit stark salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht aber nicht Amidoveratrumsäure, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure *Amidoveratrol*,

[1]) Monatsh. Chem. 15, 229—234.

$C_6H_3NH_2(OCH_3)_2$, welches feine, gelbe, bei 80° schmelzende Kryställchen bildet. Das salzsaure Salz desselben giebt mit Platinchlorid ein gelbes, bei 208° schmelzendes *Platindoppelsalz*, $[C_6H_3NH_2(OCH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$. Im Weiteren wies Verfasser nach, dafs die bisher von Merck[1]), Tiemann und Matsmoto[2]) und von Rossin[3]) beschriebenen Dinitroveratrole alle drei identisch sind. Bei der Reduction des Dinitroveratrols mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde endlich ein *Diamidoveratrol*, $C_6H_2(NH_2)_2(OCH_3)_2$, erhalten, welches mit Salzsäure ein 2 Mol. Chlorwasserstoff enthaltendes *salzsaures Salz*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2 . 2HCl$, bildet, das in Form von violetten Krystallflitterchen erhalten wird. Dieses spaltet aber beim Stehen an der Luft 1 Mol. Chlorwasserstoff ab und es hinterbleibt dann ein nur 1 Mol. Chlorwasserstoff enthaltendes *salzsaures Salz*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_2 . HCl$. *Wt.*

W. Heinisch. Ueber die trockne Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure[4]). — Ebenso wie nach den früheren Versuchen des Verfassers[5]) bei der Destillation von veratrumsaurem Calcium der Hauptsache nach Veratrumsäure-Methyläther gebildet wird, erhält man auch bei der trockenen Destillation des diäthylprotocatechusauren Calciums vorwiegend bei 55° schmelzenden *Diäthylprotocatechusäure-Aethyläther*. Daneben entstehen noch in geringerer Menge wahrscheinlich *Diäthylbrenzcatechin*, welches aber nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden konnte, und *Monoäthylbrenzcatechin*, $C_6H_4(-OC_2H_5, -OH)$, welches letztere ein schwach gelblich gefärbtes, bei 240 bis 241° siedendes, in Wasser untersinkendes und sich darin nicht lösendes Oel bildet. Eisenchlorid färbt eine alkoholisch-wässerige Lösung des Monäthylbrenzcatechins vorübergehend grün und dann braun, welche Färbung sich auf Zusatz von Natriumcarbonat in ein schmutziges Violett verwandelt. *Wt.*

E. Baumann und S. Fränkel. Ueber die Synthese der Homogentisinsäure[6]). — Die Verfasser stellten die *Dimethylhomogentisinsäure* in der Weise synthetisch dar, dafs sie den nach den Angaben von Tiemann und Müller[7]) dargestellten Gentisinaldehyd durch mehrstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge Aetznatron (2 Mol.) und Jodmethyl im Ueberschufs in den ebenfalls schon von Tiemann und Müller (l. c.) beschriebenen Dimethyl-

[1]) Ann. Chem. 108, 60. — [2]) Ber. 9, 938. — [3]) Monatsh. Chem. 12, 491; JB. f. 1891, S. 2003 ff. — [4]) Monatsh. Chem. 15, 235—238. — [5]) Daselbst 14, 455; JB. f. 1893, S. 1350. — [6]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 219—224. — [7]) Ber. 14, 1986; JB. f. 1881, S. 554.

gentisinaldehyd überführten und diesen (20 g) durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung (ca. 200 g Weingeist) zu *Dimethylgentisinalkohol*, $C_6H_3(-OCH_{3[1]}, -OCH_{3[4]}, -CH_2OH_{[5]})$, reducirten, welcher eine fast farblose, fast geruchlose, stark lichtbrechende, in Wasser unlösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 278 bis 279° siedende Flüssigkeit darstellt und durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung in das *Dimethylgentisinchlorid* (p-Dimethoxybenzylchlorid), $C_6H_3(-OCH_{3[1]}, -OCH_{3[4]}, -CH_2Cl_{[5]})$, umgewandelt wurde. Dasselbe krystallisirt in langen, bei 72 bis 73° schmelzenden, in Wasser nicht, in kaltem Weingeist schwer, in Aether und Benzol leicht löslichen Prismen und wurde durch dreitägiges Behandeln in alkoholischer Lösung (4 g Chlorid in 60 ccm Alkohol) mit einer Lösung von Cyankalium (5 g) in Wasser (20 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur in das *Cyanid* übergeführt, welches im unreinen Zustande mit alkoholischer Kalilauge zu *Dimethylhomogentisinsäure*, $C_6H_3(-OCH_{3[1]}, -OCH_{3[4]}, -CH_2COOH_{[5]})$, verseift wurde. Dieselbe bildet bei 124° schmelzende, farblose Nadeln und Blättchen und erwies sich als völlig identisch mit der von Wolkow und Baumann [1]) aus der Homogentisinsäure des Alkaptonharns gewonnenen Säure, wodurch auch die von Wolkow und Baumann (l. c.) angenommene Constitution der Homogentisinsäure bestätigt wurde. Schliefslich wurde auch noch die so synthetisch gewonnene Dimethylhomogentisinsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in die *Homogentisinsäure* übergeführt. *Wt.*

H. V. Ogden. Ein Fall von Alkaptonurie [2]). — Verfasser schied aus dem Harn eines an Alkaptonurie Kranken nach den Angaben von Wolkow und Baumann [3]) die *Homogentisinsäure* in der Weise ab, dafs der Harn von einem bis drei Tagen mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 12 (75 ccm auf 1 Liter Harn) versetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade bis auf $^1/_{10}$ Volumen eingedunstet, der eingedampfte, angesäuerte Harn vier- bis fünfmal mit dem dreifachen Volumen Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende syrupöse Rückstand in der 30- bis 50 fachen Menge Wasser gelöst, in der Wärme mit basischem Bleiacetat versetzt und aus dem so gewonnenen homogentisinsauren Blei die freie *Homogentisinsäure* abgeschieden wurde, welche durch ihren Schmelzpunkt (147°), durch Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 15, 248; JB. f. 1891, S. 2309 f. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 280—286. — [3]) Daselbst 15, 228; JB. f. 1891, S. 2309 f.

chemisches Verhalten als völlig identisch mit der von Wolkow und Baumann (l. c.) beschriebenen Säure gefunden wurde. Hiernach ist ohne Zweifel die Alkaptonurie durch das Vorhandensein der Homogentisinsäure bedingt. Der Durchschnitt der täglichen Ausscheidung von Homogentisinsäure im Harn wurde zu 4,73 g gefunden. Daneben wurde noch bei der Alkaptonurie eine verminderte Harnsäureausscheidung beobachtet, sie betrug nur 0,00244 bis höchstens 0,0406 g im Tage. *Wt.*

W. F. Proost. Die Spaltung der Dihydro-o-phtalsäuren[1]. — Proost gelang es, die von Astié[2]) zuerst dargestellte *Dihydro-o-phtalsäure* vermittelst des sauren Strychninsalzes in zwei Säuren zu zerlegen, von denen die eine das optische Drehungsvermögen $\alpha_D = + 1^0 45'$, die andere das optische Drehungsvermögen $\alpha_D = - 1,30^0$ zeigte. *Wt.*

Fr. Kopisch. Ueber einige Oxyderivate der Phenylbuttersäure[3]. — Verfasser berichtete über einige von ihm dargestellte Derivate der von E. Fischer und A. Y. Stewart[4]) beschriebenen Phenylbromdioxybuttersäure und Phenyltrioxybuttersäure. Das *Baryumsalz der Phenyltrioxybuttersäure*, $(C_{10}H_{11}O_5)_2Ba$, wurde durch Kochen des Phenyltrioxybuttersäurelactons mit starkem Barytwasser in feinen Nadeln krystallisirt erhalten. Das durch Lösen von 1 g Phenyltrioxybuttersäurelacton und 2,5 g Strychnin in 70 proc. Alkohol dargestellte *Strychninsalz der Phenyltrioxybuttersäure*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_{10}H_{12}O_5 . H_2O$, bildet mikroskopische Prismen oder Blättchen. Das aus diesem Salze wieder gewonnene *Phenyltrioxybuttersäurelacton* erwies sich, ebenso wie das ursprünglich angewandte, als optisch inactiv. Das *Nitrophenyltrioxybuttersäurelacton*, $C_{10}H_9O_5(NO_2)$, durch Eintragen von 1 Thl. feingepulvertem Phenyltrioxybuttersäurelacton in 4 Thle. stark gekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 gewonnen, stellt feine, farblose, bei etwa 185° unter schwacher Gasentwickelung schmelzende Nadeln dar. Beim Kochen desselben mit Alkalien entsteht ein gelber, in Alkalien und Säuren unlöslicher Niederschlag. Das durch Kochen von Phenyltrioxybuttersäurelacton mit Ammoniak dargestellte *Phenylamidodioxybuttersäureanhydrid*, $C_{10}H_{11}NO_3$, krystallisirt in grofsen, wohl ausgebildeten, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen, gegen 200° sich bräunenden und gegen 215° schmelzenden, farblosen Prismen. Seine wässerige Lösung reagirt neutral. Beim Kochen mit Alkalien

[1]) Ber. 27, 3185. — [2]) Ann. Chem. 258, 188; JB. f. 1890, S. 1853 ff. — [3]) Ber. 27, 3109—3113. — [4]) Daselbst 25, 2555; JB. f. 1892, S. 2459 f.

entwickelt es kein Ammoniak nnd beim Erhitzen mit Phenylhydrazin wird es nicht verändert. Das durch halbstündiges Erhitzen von *Phenylbromoxybutyrolacton* (1 Thl.) mit Anilin (2 Thln.) auf dem Wasserbade und Vermischen der erhaltenen Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure erhaltene *Phenylbromdioxybuttersäureanilid*, $C_6H_5$–CHOH–CHBr–CHOH–CO–NH–$C_6H_5$, bildet feine, bei 167 bis 168° (uncorr.) schmelzende, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser aber fast nicht lösliche Nadeln und wird beim mehrstündigen Erhitzen mit starkem alkoholischen Ammoniak auf 100° zum Theil in Phenylamidodioxybuttersäureanhydrid übergeführt. *Phenylbromdioxybuttersäurephenylhydrazid*, $C_6H_5$ –CHOH–CHBr–CHOH–CO–$N_2H_2C_6H_5$, durch Behandeln von Phenylbromoxybutyrolacton (2 g), in Aether (ca. 40 g) gelöst, mit Phenylhydrazin (1,1 g) dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen, rhombischen, bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 168 bis 169° schmelzenden, in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Täfelchen. Seine farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett. An Stelle dieses Hydrazides entsteht beim halbstündigen Erhitzen von Phenylbromoxybutyrolacton (1 g) in wässeriger Lösung mit Phenylhydrazin (1,3 g) auf dem Wasserbade *Phenyloxybenzyloxypyrazolidon*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, welches feine, farblose, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte, bei 208° schmelzende, in Alkohol und heifsem Wasser ziemlich leicht, in Benzol und Aether schwer lösliche Nadeln darstellt. Bei der Reduction des Phenylbromoxybutyrolactons mit Natriumamalgam entstehen zwei Verbindungen, $C_{10}H_{10}O_3$ und $C_{10}H_{10}O_2$, von denen die letztere aus dem Gemisch durch Petroläther extrahirt wird. Die erste Verbindung, $C_{10}H_{10}O_3$, welche Verfasser für ein mit dem von Biedermann[1]) beschriebenen stereoisomeres *Phenyloxybutyrolacton*, $C_6H_5$ –CH–$CH_2$–CHOH–COO (Ringschluss CH…O), ansieht, krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 124 bis 126° schmelzenden Nadeln und giebt in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin einen weifsen, krystallinischen Niederschlag. Die zweite Verbindung, $C_{10}H_{10}O_2$, fällt aus ihrer Lösung in Petroläther in grofsen, farblosen Nadeln aus, schmilzt bei 87 bis 88°, ist in Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslich und giebt in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin ebenfalls einen weifsen, pulverigen Niederschlag. *Wt.*

A. Curatolo u. G. Persio. Synthese des Kresolcumarins[2]). —

[1]) Ber. 24, 4074; JB. f. 1891, S. 1917 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 45—48.

Aequimolekulare Mengen von o-, m- und p-kresolglycolsaurem Natrium und Salicylaldehyd werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Oelbad auf 150 bis 160°, etwa sechs Stunden lang, erhitzt. Die braunen Reactionsmassen werden zuerst mit Wasser und mit 20 proc. Sodalösung ausgekocht, hierauf in 30 proc. Kalilauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Die Fällungen werden unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. *o-Kresolcumarin*, $C_{16}H_{12}O_3$. Schmelzp. 100 bis 101°. Glänzende Blättchen. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Ebenfalls löslich in Kalilauge und daraus unverändert fällbar. *m-Kresolcumarin*, Schmelzp. 106 bis 107°, und *p-Kresolcumarin*, Schmelzp. 113 bis 114°, besitzen ähnliche Eigenschaften, wie die vorher erwähnte isomere Verbindung. Alle drei Cumarine werden bei längerem Erhitzen mit 50 proc. Kalilauge in die entsprechenden Kresole und in Cumarinsäure gespalten. Letztere wurde acidimetrisch und durch das Silbersalz nachgewiesen. *Mio.*

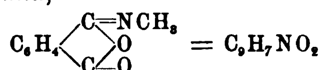
S. Cannizàro. Bemerkungen zu Dr. Klein's Abhandlung über das Santonin[1]). — In einer längeren Auseinandersetzung wies Verfasser nach, dafs die von Klein[2]) für die *santonige Säure* angenommene Formel $C_{15}H_{22}O_8$ falsch ist, und dafs durch die Arbeiten von ihm und Carnelutti[3]), sowie ferner von Andreocci[4]), von Gucci und Grassi[5]) und von Cannizaro und Gucci[6]) festgestellt ist, dafs die *santonige Säure* die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ besitzt, und dafs alle von ihm und Carnelutti (l. c.) aus ihren Untersuchungen über das *Santonin* gezogenen Schlüsse über die Constitution desselben in der von Andreocci (l. c.) für das Santonin angenommenen Constitutionsformel ihre Bestätigung finden, welche vor Allem die Hypothese von Klein (l. c.) absolut ausschliefst, nach welcher in dem Santonin die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten sein soll. *Wt.*

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Ueber zwei substituirte Isoimide der Phtalsäure[7]). — Analog den früher von ihnen dargestellten Isoimiden der Camphersäure[8]) erhielten die Verfasser auch Isoimide der Phtalsäure und zwar durch Einwirkung

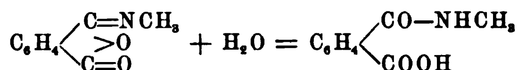
---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 150—156; Ber. 27, 530—536. — [2]) Arch. Pharm. 231, 695; JB. f. 1893, S. 1364 ff. — [3]) Gazz. chim. ital. 12, 393; JB. f. 1882, S. 970 f. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 376; Gazz. chim. ital. 23, II, 468 und 489; JB. f. 1893, S. 1368 ff. — [5]) Gazz. chim. ital. 22, I, 1; JB. f. 1892, S. 2436. — [6]) Gazz. chim. ital. 23, I, 286; Accad. dei Lincei Rend. [5] 1, II, 149; JB. f. 1893, S. 1369. — [7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 93—100. — [8]) Daselbst 12, 12; JB. f. 1893, S. 981.

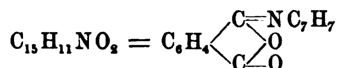
von Acetylchlorid auf Phtalmethylaminsäure resp. Phtalbenzylaminsäure das *Phtalmethylisoimid* und das *Phtalbenzylisoimid*. Die *Phtalmethylaminsäure* wurde durch Versetzen einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässeriger Methylaminlösung mit Salzsäure im Ueberschufs dargestellt; sie schmilzt unter Zersetzung bei 130 bis 135°. Die *Phtalbenzylaminsäure* wurde durch Behandeln von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit einer wässerigen Benzylaminlösung (2 Mol.) und Versetzen der Lösung mit Salzsäure gewonnen. Die durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 152°. Das *Phtalmethylisoimid*,



wird durch Erhitzen von Phtalmethylaminsäure (3 g) mit Acetylchlorid (18 g) im Wasserbade in der Weise erhalten, dafs man das Gemisch ungefähr fünf Minuten erhitzt, dann nach dem Erkalten trockenen Schwefelkohlenstoff zugiebt, das ausgeschiedene salzsaure Salz des Phtalmethylisoimids abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff auswäscht, darnach mit wasserfreiem Aether und Natronlauge im geringen Ueberschufs versetzt und das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende *Phtalmethylisoimid* aus einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Petroläther nochmals umkrystallisirt. Man erhält es so in sternförmigen, bei 76,5 bis 78,5° schmelzenden Krystallen. Es besitzt basische Eigenschaften und ist in Gegenwart von Wasser sehr unbeständig, indem es durch dasselbe nach der Gleichung:

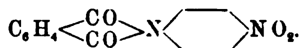


in Phtalmethylaminsäure übergeführt wird. Das in analoger Weise durch Einwirkung von Acetylchlorid (18 g) auf Phtalbenzylaminsäure (3 g) gewonnene *Phtalbenzylisoimid*,

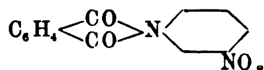


bildet, aus wasserfreiem Aether krystallisirt, schöne, farblose, bei 81 bis 82,5° schmelzende Krystalle und besitzt, ebenso wie das Phtalmethylisoimid, basische Eigenschaften. Doch gelang es noch nicht, Salze dieser beiden Isoimide im reinen Zustande zu erhalten. *Wt.*

Br. Pawlewsky. Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Dinitrodiazoamidobenzole[1]). — Beim Erwärmen von p-Dinitrodiazoamidobenzol mit Phtalylchlorid entsteht das *Paranitrophtalanil*,

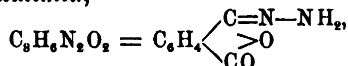


Das Reactionsproduct wird mit kochendem Xylol, kochendem Alkohol, dann mit kochendem Eisessig und zuletzt mit Methylalkohol gewaschen. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in Form eines weifsen, körnigen Pulvers, das bei 262 bis 264° schmilzt. Erhitzt man m-Dinitrodiazoamidobenzol mit Phtalylchlorid, so erhält man das *Metanitrophtalanil*,

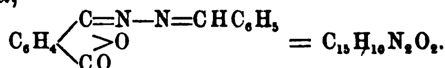


Im letzteren Fall geht die Reaction leichter vor sich und es entwickeln sich im Vergleich zur ersteren Reaction reichlichere Mengen von Salzsäure. Das in der oben angegebenen Weise gereinigte Product krystallisirt aus viel Eisessig in zolllangen Nadeln, Schmelzp. 242 bis 244°, und ist identisch mit dem von Gabriel[2]) durch Zusammenschmelzen von Metanitroanilin und Phtalsäureanhydrid dargestellten Körper. *Kb.*

R. von Rothenburg. Säureimide und Hydrazinhydrat[3]). — Beim Kochen äquivalenter Mengen von Phtalimid und Hydrazinhydrat oder Acetat in alkoholischer Lösung erhielt von Rothenburg *(n)-Amidophtalimid*,



in Form eines weifsen, bei 250 bis 251° schmelzenden, sehr schwer löslichen Pulvers. Dasselbe ist isomer mit dem von H. A. Försterling[4]) dargestellten Phtalylhydrazin, $C_6H_4(CO-NH)_2$, und verbindet sich leicht mit Benzaldehyd zu dem fast ganz unlöslichen und bei 250° sich noch nicht verändernden *(n)-Benzalamidophtalimid*,

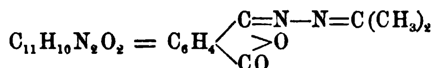


Durch Säuren und Alkalien wird das (n)-Benzalamidophtalimid in der Hitze wieder in seine Componenten gespalten. Beim Kochen

---

[1]) Ber. 27, 3430—3431. — [2]) Ber. 11, 2260; JB. f. 1878, S. 789. — [3]) Ber. 27, 691—692. — [4]) Dissertation Kiel 1894.

von Amidophtalimid mit Aceton entsteht *(n)-Isopropylenamido-phtalimid*,



welches über 260° schmilzt und sehr schwer löslich ist. Wird Succinimid unter denselben Bedingungen, wie Phtalimid, oder auch direct mit absolutem Hydrazinhydrat in der Siedhitze behandelt, so wird die Imidogruppe nicht durch die Hydrazogruppe verdrängt, was vielleicht dadurch bedingt ist, dafs Phtalimid sehr wahrscheinlich unsymmetrisch, Succinimid aber symmetrisch constituirt ist. *Wt.*

G. Errera. Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid [1]). — Durch Versetzen einer in der Kälte gesättigten Lösung von 31,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol mit einer 10 g Natrium enthaltenden concentrirten Natriumäthylatlösung und Behandeln dieses Gemisches nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlornatriums mit 29,5 g Phtalsäureanhydrid erhielt Errera nach der Gleichung: $C_6H_4(-CO-, -CO-)O + 2NH_3O = C_6H_4(-CO-NH_2O, -COONH_4O)$ *phtalylhydroxamsaures Hydroxylammonium* in farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslichen Krystallen. Die Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin verläuft also ganz analog der zwischen Phtalsäureanhydrid und Ammoniak. Die wässerige und auch die alkoholische Lösung des phtalylhydroxamsauren Hydroxylammoniums sind in der Kälte farblos, nehmen aber beim Kochen gelbe Farbe an, was wahrscheinlich von der Bildung von Phtalylhydroxylamin hierbei herrührt. Die Lösung des phtalylhydroxamsauren Hydroxylammoniums giebt mit Eisenchlorid die den Monohydroxamsäuren charakteristische rothviolette Färbung und reducirt Fehling'sche Lösung stark. Beim Behandeln mit Salzsäure in der Kälte giebt das phtalylhydroxamsaure Hydroxylammonium *Phtalylhydroxylamin* und ebenso zersetzt es sich auch beim längeren Erhitzen auf 130 bis 135° unter Abspaltung von Wasser und Hydroxylamin in Phtalylhydroxylamin. Aus der bei der Darstellung des phtalylhydroxamsauren Hydroxylammoniums hinterbleibenden Mutterlauge wurden noch äufserst kleine nadelförmige Krystalle von saurem phtalsauren Natrium und gröfsere, gelbliche, harte, durchsichtige Krystalle von *phtalylhydroxamsaurem Ammonium*, $C_8H_{10}N_2O_4$, gewonnen. Letzteres Salz ist in Wasser äufserst leicht, in Alkohol sehr wenig löslich; seine Lösung giebt mit Eisenchlorid die für

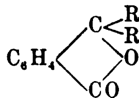
[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 469—474.

die Monohydroxamsäure charakteristische Reaction, mit Platinchlorid einen Niederschlag von Ammoniumchloroplatinat und reducirt Fehling'sche Lösung nur in Gegenwart von viel Alkali. Das Salz schmilzt bei 158 bis 159° zu einer rothen Flüssigkeit, welche sich unter Gasentwickelung zersetzt, dann wieder fest wird. Die so erhaltene citronengelbe Masse entfärbt sich bei Erhöhung der Temperatur und schmilzt dann wieder gegen 225°, eine dem Schmelzpunkte des Phtalylhydroxylamins 230° sehr naheliegende Temperatur. Doch konnte mit Sicherheit die Identität des hier erhaltenen Products mit Phtalylhydroxylamin nicht festgestellt werden. Läfst man die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart eines Ueberschusses an Natriumäthylat vor sich gehen, so erfolgt sie in ganz analoger Weise wie bei dem Camphersäureanhydrid [1]), und man erhält dabei nach der Gleichung: $C_6H_4(-CO-, -CO-)O + NH_3O + NaOH = C_6H_4(-CONH_2O, -COONa) + H_2O$, *phtalylhydroxamsaures Natrium* in weifsen, in Wasser äufserst leicht löslichen Krystallen, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid die bekannte rothviolette Färbung. Die Versuche ergeben einerseits, dafs man, um zu den Salzen der Phtalylhydroxamsäure zu gelangen, besser vom Phtalsäureanhydrid ausgeht, als vom Phtalylchlorid, wie Cohn [2]) es gethan, und andererseits, dafs die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid in ganz anderem Sinne verläuft, wie die Einwirkung des Hydroxylamins auf Camphersäureanhydrid. *Wt.*

E. Hjelt. Zur Frage von der Constitution der Alkaliverbindungen des Phenolphtaleïns [3]). — Verfasser findet, dafs der Lactonring des Phtalids,



in wässerig alkalischer Lösung träger gespalten wird, als ein fetter Lactonring. Für ein Phtalid von der Formel




sei eine noch gröfsere Beständigkeit vorauszusehen. Eine Formel des Phenolphtaleïns, wie die von Armstrong [4]), welche mit der

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 336; siehe diesen JB., S. 990 f. — [2]) Ann. Chem. 205, 295; JB. f. 1880, S. 506 f. — [3]) Chemikerzeit. 18, 3. — [4]) Chem. News 67, 143; JB. f. 1893, S. 164.

leichten Aufspaltung des Lactonringes rechnet, scheint dem Verfasser daher verfehlt. *Mg.*

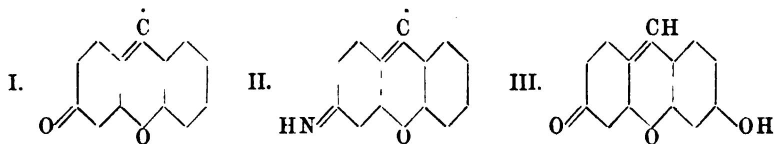
G. Errera und G. Gasparini. Ueber die *Condensation des Phtalimids mit Phenol*[1]). — Die Verfasser erhielten das dem in der Abhandlung von Baeyer[2]) über die Einwirkung von Phtalsäure auf Phenole von Burkhardt beschriebenen Diimidophenolphtaleïn analoge *Monoimidophenolphtaleïn* gemäfs der Gleichung: $C_6H_4(-CO-, -CO-)NH + 2C_6H_5OH = H_2O + C_6H_4[-C(C_6H_4OH)_2-NH, -CO)$, durch fünfstündiges Erhitzen von Phtalimid (3 Thle.) mit Phenol (4 Thle.) und Zinnchlorür (5 Thle.) auf 115 bis 120°, Extrahiren des Reactionsproductes erst mit Wasser und dann mit Sodalösung, Fällen der so gewonnenen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des so gefällten Productes aus Alkohol unter Zusatz von Benzol. Das so gewonnene *Monoimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4[-CO, -C(C_6H_4OH)_2-NH]$, bildet nadelförmige, farblose, harte, glänzende, sternförmig gruppirte, Krystallbenzol enthaltende, an der Luft allmählich ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit verlierende Krystalle. Es verhält sich wie eine Säure und löst sich im vollkommen reinen Zustande in Basen zu einer farblosen Lösung. Zu seiner Reinigung von dem ihm sehr stark anhaftenden Phenolphtaleïn wird es am besten mit Hydroxylamin behandelt, womit es sich nicht verbindet, während das Phenolphtaleïn mit Hydroxylamin das von Friedländer[3]) beschriebene Oxim liefert. Das Monoimidophenolphtaleïn schmilzt unter Zersetzung bei 262° zu einer rothen Flüssigkeit, ist in siedendem Wasser sehr wenig, in verdünnten Mineralsäuren gar nicht löslich, löst sich aber sehr leicht in Ammoniak, den fixen Alkalien und Alkalicarbonaten. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in der Kälte farblos, färbt sich aber beim Erwärmen gelb. In Alkohol und Essigsäure ist es ziemlich, in Petroläther und Benzol so gut wie gar nicht löslich. Es wurde vergeblich versucht, dasselbe durch Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160 bis 170° in das von Burkhardt (l. c.) beschriebene Diimidophenolphtaleïn, $C_6H_4[-C-NH, -C(C_6H_4OH)_2-NH]$, zu verwandeln, und ebenso wenig gelang die Darstellung des Diimidophenolphtaleïns nach den Angaben von Burkhardt (l. c.) durch Erhitzen von Phenolphtaleïn

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 70—81. — [2]) Ann. Chem. 202, 111; JB. f. 1878, S. 551. — [3]) Ber. 26, 172, 2258; JB. f. 1893, S. 1378 ff.

mit concentrirtem wässerigen Ammoniak. Es wurde dabei auch nur das hier beschriebene Monoimidophenolphtaleïn erhalten. Durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs wird das Monoimidophenolphtaleïn in das ein farbloses, krystallinisches, bei 254 bis 256° schmelzendes, in Alkohol wenig lösliches Pulver darstellende *Diacetylmonoimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4[-CO, -C(C_6H_4OCOCH_3)_2-NH]$, übergeführt. Dasselbe besteht nach Untersuchungen von La Valle aus prismatischen, weifsen Kryställchen von hexagonalem oder rhombischem Habitus, die nach einer Richtung verlängert und an den Enden unbestimmt begrenzt sind. Das *Tetrabromimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4[-CO, -C(C_6H_2Br_2OH)_2-NH]$, einmal durch Erhitzen von Tetrabromphenolphtaleïn mit Ammoniak und ferner auch durch Bromiren von Monoimidophenolphtaleïn dargestellt, bildet schwach gefärbte, gegen 310° unter Zersetzung schmelzende, in Alkohol, Essigsäure, Aether wenig, in Aceton etwas leichter lösliche Krystalle. Dieselben gehören nach Messungen von La Valle dem trimetrischen Systeme an, und wurden an denselben die Formen (110), (101), (011) beobachtet. Gemessene Winkel: $(110:1\bar{1}0):(110:101)$ = ca. 70°; $(110:101):(110:011)$ = ca. 46°; $(110:011):(110:\bar{1}10)$ = ca. 63° 30′. In Wasser und verdünnten Säuren ist das Tetrabromimidophenolphtaleïn unlöslich, dagegen löst es sich ohne Färbung in Basen, aus welchen Lösungen es durch Säuren unverändert wieder ausgefällt wird. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure, die in der Kälte farblos ist, wird beim Erwärmen gelb. Beim Durchleiten eines Stromes salpetriger Säure durch in Alkohol aufgeschlemmtes Tetrabromimidophenolphtaleïn wurde eine Verbindung in gelben Krystallen erhalten, deren Analyse auf ein *Dinitrodibromimidophenolphtaleïn* ziemlich genau stimmende Zahlen ergab. Daneben entstand noch eine bromhaltige Verbindung, die in gelben, bei 116 bis 117° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs verwandelt sich das Tetrabromimidophenolphtaleïn in das *Triacetyltetrabromimidophenolphtaleïn*, $C_6H_4[-CO, -C(C_6H_2Br_2OCOCH_3)_2-NCOCH_3]$, welches aus Alkohol in sehr wohlausgebildeten, mikroskopischen Octaëdern krystallisirt, bei 176 bis 178° schmilzt und sich leicht in Aceton und Essigsäure, weniger leicht in Alkohol löst. In Schwefelsäure löst es sich mit charakteristischer violetter Farbe, welche Farbe beim Erhitzen der Lösung in gelb

übergeht, worauf Wasser aus der Lösung nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern Tetrabromimidophenolphtaleïn ausfällt. Bemerkenswerth ist, dafs, während in dem Monoimidophenolphtaleïn nur die Hydroxylwasserstoffe sich durch Acetyl ersetzen lassen, in dem Tetrabromimidophenolphtaleïn auch der Imidwasserstoff noch durch Acetyl ersetzt wird. *Wt.*

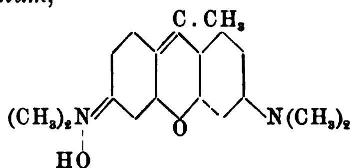
Richard Möhlau und P. Koch. Zur Kenntnifs der Fluoresceïnfarbstoffe [1]. — Um die Nomenclatur der Fluoresceïnfarbstoffe einheitlich zu gestalten, schlagen die Verfasser vor, die Körper mit dem Atomcomplex I. als *Fluorone*, diejenigen mit dem Atomcomplex II. als *Fluorime* zu bezeichnen. Für den Fall der Umwandlung der Imido- in die Ammoniumgruppe wird die Endung „im" mit „imium" vertauscht. Durch Behandeln von Methylendiresorcin mit wasserentziehenden Mitteln, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid, entsteht ein Körper, welchen die Verfasser für *Formaldehydoxyfluoron* III. ansprechen,




obwohl sie denselben nicht analysenrein erhalten konnten. Der Körper bildet braunschwarze, krystallinische Körnchen und löst sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Leicht löslich in Alkohol und Phenol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Liefert bei der Zinkstaubdestillation Xanthen (Methylendiphenylenoxyd). *Methylendiorcin*, $C_{15}H_{16}O_4$, entsteht durch Condensation von Orcin mit Formaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure. Es bildet weifse Kryställchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Aether und liefert beim Erhitzen mit Chlorzink und Chloraluminium auf 150 bis 170° *Formaldehydoxytolufluoron*, $C_{15}H_{12}O_3$, dunkelbraune, krystallinische Körnchen, welche in Wasser und den meisten organischen Solventien unlöslich, in Aethylalkohol, Methylalkohol, Alkalien und kohlensauren Alkalien löslich sind. — Bei der Condensation von Acetaldehyd mit Resorcin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure entstehen zwei Producte: nämlich eines aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Resorcin, $C_{14}H_{14}O_4$, und eines aus 2 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Resorcin, welche wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht zu trennen

[1] Ber. **27**, 2887—2897.

sind. — *Acetaldehydoxyfluoron*, $C_{14}H_{10}O_3$. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht analog derjenigen des Formaldehydoxytolufluorons. Es ist in Aceton und in Alkali löslich und entsteht neben einem in Aceton unlöslichen Körper. Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin entsteht wieder ein Gemenge der beiden möglichen Condensationsproducte, $C_{16}H_{18}O_4$ und $C_{18}H_{20}O_4$. Es schmilzt bei 135° und liefert beim Schmelzen mit Zinkchlorid und Aluminiumchlorid ein Fluoron, welches nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte. — Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures m-Amidophenol entsteht nicht das Methylendi-m-amidophenol, sondern ein gelber, krystallinischer Körper von noch nicht ermittelter Constitution. Aus Acetaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol entsteht bei Gegenwart von Salzsäure das *Aethylidentetramethyldi-m-amidophenol*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, ein hellvioletter, krystallinischer Körper vom Schmelzp. 140°, welcher in Wasser und Sodalösung unlöslich, in Alkalien, Säuren, Alkohol, Aether und Aceton löslich ist und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure *Tetramethyldiamidodiphenyläthylidenoxyd* liefert. Durch Oxydation mit Natriumnitrit erhält man aus der letzteren Verbindung das *Acetaldehydtetramethylamidofluorimium*,




eine dunkelviolette, krystallinische Masse (aus Alkohol) vom Schmelzp. 152°. Das Platindoppelsalz bildet grauschwarze Blättchen. Derselbe Farbstoff entsteht nach dem Patent Nr. 58955 durch Zusammenschmelzen von Dimethyl-m-amidophenol mit Paraldehyd und Chlorzink. Aus Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol erhält man analog *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan*, $C_{17}H_{22}O_2N_2$ (violette Blättchen vom Schmelzp. 175° aus Alkohol), und aus diesem *Formaldehydtetramethylamidofluorimium*, welches als Chlorzinkdoppelsalz unter dem Namen *Pyronin* bekannt ist. *Min.*

R. Albert. Ueber Phenolphtaleïnanhydridanilid und Galleïnanilid [1]). — R. Albert fand, dafs, ebenso wie das Phenolphtaleïn [2]), so auch das Phenolphtaleïnanhydrid mit Anilin und salzsaurem Anilin ein *Anilid*, $C_{26}H_{17}O_2N$, bildet, welches aus Essigäther in

[1]) Ber. 27, 2793—2794. — [2]) Ber. 26, 3077; JB. f. 1893, S. 1381.

derben, farblosen, glänzenden, kurzen, bei 242° schmelzenden Prismen krystallisirt. Auch Galleïn (5 g) wird durch 12stündiges Kochen mit Anilin (30 g) und salzsaurem Anilin (10 g) in das aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, glänzenden, über 300° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Galleïnanilid*, $C_{26}H_{15}O_6N$, übergeführt. Beim Erhitzen desselben mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° entsteht der *Dimethyläther*, $C_{28}H_{19}O_6N$, welcher aus Alkohol in feinen, farblosen, schon bei 205° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten wird. *Wt.*

O. Fischer und E. Hepp. Ueber Fluoresceïnanilid II.[1]). — Im Hinblick auf die früher von ihnen[2]) mitgetheilte Bildung eines farblosen Fluoresceïnanilids und die von R. Albert[3]) beschriebene Bildung ebenfalls ungefärbter Anilide des Phenolphtaleïns und Orcinphtaleïns, sowie ferner im Hinblick darauf, dafs auch das Galleïn sich dem Anilin gegenüber ebenso verhält, wie das Fluoresceïn, haben die Verfasser zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens der gefärbten Phtaleïne die Hypothese aufgestellt, dafs das Fluoresceïn ein tautomerer Körper sei, dafs man nämlich eine farblose Modification desselben neben einer gefärbten, chinoïden Form annehmen müsse. Demnach lassen sich die Phtaleïne in drei Gruppen eintheilen: die eine Gruppe, welche solche farblosen Phtaleïne umfafst, welche auch farblose, einfache Abkömmlinge geben, werden *Leukophtaleïne* benannt. Dieselben besitzen wahrscheinlich die von Baeyer für die Phtaleïne früher angenommenen Formeln; und hierher gehören Dimethylanilinphtaleïn, Phtalophenon, Fluoresceïnanilid, Galleïnanilid etc. Die zweite Gruppe bilden die *chinoïden Phtaleïne*, welche sowohl an und für sich als auch in ihren einfachen Abkömmlingen, z. B. Salzen, Aethern und einfachen Substitutionsproducten gefärbt sind. Typen dieser Phtaleïne sind Fluoresceïn und Galleïn, von welchen man eine farblose Modification noch nicht kennt. Endlich drittens die *Tautophtaleïne*, welche farblos sind, aber gefärbte Salze geben, als da sind Phenolphtaleïn, p-Diamidophtalophenon, Orcinphtaleïn. Die Verfasser haben nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob alle Phtaleïne tautomer sein können, und wenn es ihnen auch nicht gelang, ein farbloses Fluoresceïn zu finden, so haben sie doch die farblosen Aether desselben aufgefunden. Bei der Verseifung dieser Aether trat wieder Umlagerung in gefärbtes Fluoresceïn ein. Die Abspaltung

[1]) Ber. 27, 2790—2793. — [2]) Ber. 26, 2236; JB. f. 1893, S. 1381. — [3]) Ber. 26, 3077; JB. f. 1893, S. 1381.

des Anilins aus dem schon früher (l. c.) beschriebenen Fluoresceïnaniliddimethyläther gelingt erst durch sechsstündiges Erhitzen des Aethers (6 g) mit Eisessig (20 g) und concentrirter Salzsäure (20 g) unter Druck auf 150 bis 160°, und der hierbei entstehende *Fluoresceïndimethyläther*, $C_{22}H_{16}O_5$, bildet feine, rosettenförmige, farblose, bei 198° schmelzende, in Alkohol, Aether und Ligroïn sehr schwer, in Benzol und Chloroform leicht lösliche Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Fluorescenz. Seine alkoholische Lösung wird durch Mineralsäuren röthlich gefärbt. Der durch sechsstündiges Kochen von in Alkohol unter Zusatz der berechneten Menge Aetzkali gelöstem Fluoresceïnanilid mit überschüssigem Jodäthyl erhaltene *Fluoresceïnanilid-diäthyläther*, $C_{30}H_{25}NO_4$, krystallisirt mit Krystallalkohol in schönen, farblosen, bei 162 bis 164° schmelzenden Prismen und spaltet sich beim sechsstündigen Erhitzen mit Eisessig und 40 proc. Salzsäure unter Druck auf 160° unter Bildung von *Fluoresceïndiäthyläther*, $C_{24}H_{20}O_5$, welcher farblose, derbe, vierseitige, bei 181 bis 182° schmelzende Prismen darstellt. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelblich gefärbt und zeigt lebhafte grüne Fluorescenz. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren röthlich. Auch das einfachste Phtaleïn, das Phtalophenon, reagirt glatt und leicht mit Anilin. Durch siebenstündiges Kochen mit Anilin (4 Thle.) und salzsaurem Anilin (2 Thle.) am Rückflufskühler wird das Phtalophenon (1 Thl.) in das *Phtalophenonanilid*, $C_{26}H_{19}NO$, übergeführt, welches aus Alkohol in schönen, glashellen, bei 189° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslichen Prismen krystallisirt. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist ungefärbt, und auf Zusatz von Wasser fällt das Phtalophenonanilid aus dieser Lösung wieder aus. Gegen die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren ist das Phtalophenonanilid sehr beständig. Beim achtstündigen Erhitzen desselben mit alkoholischer 30 proc. Schwefelsäure auf 180° blieb es zum gröfsten Theil unverändert, dagegen wurde es beim Erhitzen mit Eisessig und concentrirter Salzsäure auf 180° nach zwei Stunden vollständig in Phtalophenon und Anilin gespalten. *Wt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung tetraalkylirter Bernsteinsäure-Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 72576[1]). — Die *Bernsteinsäure-Rhodamine* werden durch Behandlung mit

[1]) Patentbl. 15, 64.

Halogenalkylen in alkoholischer Lösung in Alkylderivate übergeführt, welche eine bedeutend höhere Affinität zur pflanzlichen und thierischen Faser besitzen. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminen in höher alkylirte, blaustichigere Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 73451 [1]). — Die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Rhodaminbasen werden mit dem betreffenden Alkohol auf etwa 150 bis 180° erhitzt. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Ueberführung dialkylirter Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe, D. R.-P. Nr. 73880 [2]). — Unterwirft man die dialkylirten Phtalsäure-Rhodamine in Form ihrer Farbbasen der Einwirkung von Halogenalkylen bei nicht zu hoher Temperatur, so gehen sie in neue *Farbstoffe* über. *Sd.*

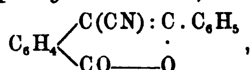
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe aus Rhodamin und Dinitrochlorbenzol. D. R.-P. Nr. 75071 [3]). — Dinitrochlorbenzol, ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$), wirkt auf Rhodaminbasen oder auf ein Gemisch von Rhodaminsalz und Alkali unter Bildung neuer Farbstoffe, der *Nitrorosamine*, ein. Beim Erwärmen mit Alkalien spalten diese Farbstoffe Dinitrophenol ab. — Nach dem Zusatzpatente Nr. 76504 [4]) kann das Dinitrochlorbenzol ersetzt werden durch Pikrylchlorid, m-Dinitro-p-chlortoluol, m-Dinitro-o-chlortoluol, o-Nitrobenzylchlorid oder p-Nitrobenzylchlorid, wodurch analoge Farbstoffe entstehen. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäure-Rhodaminen und aromatischen Basen. D. R.-P. Nr. 75500 [5]). — Durch Einwirkung von tertiären aromatischen Basen auf die alkylirten m-Amidophenolphtaleïne in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entstehen neue *Farbstoffe*, welche eine grofse Affinität zur vegetabilischen Faser besitzen. *Sd.*

S. Gabriel und Theodor Posner. Zur Kenntnifs des o-Cyanbenzylcyanids [6]). — o-Cyanbenzylcyanid und Essigsäureanhydrid reagiren, wenn man sie mit Natriumacetat erhitzt, unter Austritt von Wasser nach der Gleichung auf einander [7]): $CN.C_6H_4.CH_2.CN + C_4H_6O_3 = H_2O + CN.C_6H_4.C(CN):C_4H_6O_2$. Ver-

[1]) Patentbl. 15, 266; vgl. auch S. 267, D. R.-P. Nr. 73573 und S. 590, D. R.-P. Nr. 75528. — [2]) Patentbl. 15, 301; siehe auch S. 590, D. R.-P. Nr. 75529. — [3]) Patentbl. 15, 489. — [4]) Daselbst, S. 749. — [5]) Daselbst, S. 590. — [6]) Ber. 27, 827—837. — [7]) Ber. 25, 3563; JB. f. 1892, S. 1219.

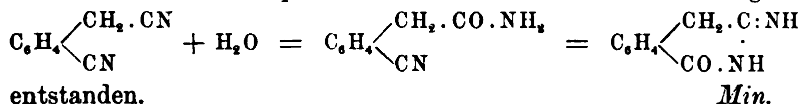
fasser fassen die erhaltene Verbindung nicht mehr als Diacetylcyanbenzylcyanid, $CN.C_6H_4.C(CN)(COCH_3)_2$, sondern als *Pseudo-Diacetylcyanbenzylcyanid*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(CH_3).O.CO.CH_3$, auf. Durch Behandlung dieses Körpers mit Natriumäthylat entsteht *α-o-Dicyan-β-äthoxyallylbenzol*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(CH_3).O.C_2H_5$, vom Schmelzp. 119°, welches durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure Methylcyanisocarbostyril[1]), $C_{11}H_8ON_2$, und Jodäthyl liefert. — Schmilzt man o-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid zusammen und schüttelt nach Zusatz von Kalilauge tüchtig durch, so erhält man neben einer in Alkalien unlöslichen Verbindung vom Schmelzp. 114° (s. unten) ein *Kaliumsalz*, $C_{16}H_9ON_2K + 3H_2O$ (farblose Nadeln), und aus diesem ein *Silbersalz*, $C_{16}H_9N_2OAg$. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt durch Salzsäure *Cyanphenylisocumarin*,*



welches völlig farblos ist, bei 204 bis 205° schmilzt und mit alkoholischem Ammoniak bei 100° *Phenylcyanisocarbostyril* vom Schmelzp. 285° liefert. Durch Versetzen der kalten, wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Salmiaklösung entsteht *o-α-Dicyan-β-oxystilben*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(OH).C_6H_5$, welches aus Aether in wasserklaren Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 105 bis 106° bei langsamem Erhitzen, Schmelzp. 109 bis 110° bei schnellerem Erhitzen. Erhält man die geschmolzene Masse längere Zeit auf 110 bis 120°, so erstarrt sie zu gelben, erst gegen 290° schmelzenden Nadeln. Der Körper löst sich beim Erwärmen in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und liefert mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein *Additionsproduct*, $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ (Schmelzp. 270°); wird die salzsaure ätherische Lösung auf 100° erhitzt, so wird noch Wasser aufgenommen unter Bildung des Körpers $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$ (mikroskopische Nädelchen) vom Schmelzp. 196°. Mit Essigsäureanhydrid liefert Dicyanoxystilben ein *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{11}O_2N_2$, welches farblose Nadeln vom Schmelzp. 211 bis 213° bildet. Durch

[1]) Zur Ergänzung der früheren Arbeit (Ber. 25, 3563; JB. f. 1892, S. 1219 ff.) theilt Gabriel mit, dafs man durch Kochen von Chlormethylisochinolin mit einer methyl- resp. äthylalkoholischen Lösung von Natrium *1-3-Methoxymethylisochinolin*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=\!=}C.CH_3\\ \cdot\\ C(OCH_3):N\end{matrix}\right.$ (Siedep. 258°, Schmelzp. 32°), und *1-3-Aethoxymethylisochinolin*, $C_{12}H_{13}ON$ (Siedep. 266°), erhält. Beide Körper sind farblos, dickflüssig, riechen chinolinartig und liefern Salze, die schon durch Wasser zerlegt werden.

Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz, $C_{16}H_9ON_2Ag$, oder auf das Kaliumsalz, $C_{16}H_9ON_2K + 3H_2O$, entsteht *o-α-Dicyan-β-äthoxystilben*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(OC_2H_5).C_6H_5$, welches aus warmem Alkohol oder Aether in wasserklaren, derben, schiefen Prismen vom Schmelzp. 115 bis 116° krystallisirt und durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Jodäthyl und Cyanphenylisocumarin gespalten wird. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhält man *o-α-Dicyan-β-methoxystilben*, $C_{17}H_{12}ON_2$, welches aus Holzgeist oder Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 143° anschiefst. Aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung entstehen neben der Methoxyverbindung Benzoësäuremethylester (Siedep. 199°) und o-Cyanbenzylcyanid. — Die oben erwähnte in Alkalien unlösliche Verbindung vom Schmelzp. 114°, die aus Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid als Nebenproduct entsteht, schiefst aus Alkohol in Nadeln an. Formel $C_{17}H_{11}N_3$. Der Körper bildet sich ohne Mitwirkung des Benzoylchlorids und kann auch aus Cyanbenzylcyanid, Cyanbenzylchlorid und alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er ist im Hinblick auf seine Synthese als *(o-o₁-α)-Tricyandibenzyl*, $CN.C_6H_4.CH(CN).CH_2.C_6H_4.CN$, zu bezeichnen. — Durch Erwärmen von o-Cyanbenzylcyanid mit 5 proc. Natronlauge auf dem Wasserbade entsteht ein Körper $C_9H_8ON_2$, welcher in fixen Alkalien und in verdünnten Säuren leicht löslich, in Ammoniak und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Chlorhydrat, $C_9H_8ON_2.HCl + H_2O$ (grünlichweifse Nadeln), zersetzt sich bei 190 bis 200°, das Pikrat, $C_{15}H_{11}O_8N_5$, schmilzt unter Zerfall bei 195 bis 205°. Der Körper ist vielleicht im Sinne der Gleichungen:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CN\\CN\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.NH_2\\CN\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.C:NH\\CO.NH\end{matrix}\right.$$

entstanden. *Min.*

A. Ladenburg und M. Scholtz. Synthese der Piperinsäure und des Piperins [1]. — Die Verfasser erhielten das *Piperonylacroleïn*, $C_{10}H_8O_3$, durch 48 stündiges Erwärmen von 10 g Piperonal mit 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser und 10 g einer 10 proc. Natronlauge als gelbe Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es gelbe, bei 70° schmelzende Blättchen von schwachem, aromatischem Geruch. Das *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_8O_2 -N_2HC_6H_5$, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Piperonylacroleïn und Phenylhydrazin dargestellt, er-

---

[1]) Ber. 27, 2958—2960.

scheint in gelben, bei 160° schmelzenden, am Licht sich braunfärbenden Krystallen. Das *Anilid*, $C_{10}H_8O_2-NC_6H_5$, krystallisirt in hellgelben, lichtbeständigen, bei 118° schmelzenden Nadeln. Durch sechsstündiges Erhitzen mit geschmolzenem essigsauren Natrium (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (4 Thle.), Lösen des Reactionsproductes in sehr verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Schwefelsäure wird das Piperonylacroleïn (1 Thl.) in *Piperinsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$, übergeführt, welche aus Alkohol in hellgelben, haarfeinen, verfilzten, bei 215° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich in Wasser fast nicht, in kaltem Alkohol nur wenig, in siedendem Alkohol leicht, in Aether und Benzol wenig und in Schwefelkohlenstoff gar nicht löst. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Piperinsäure in sehr feinen Nadeln, mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine blutrothe Färbung. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in seideglänzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslichen Blättchen. Das *Natriumsalz* bildet ein weifses Krystallpulver. Das *Baryum-*, *Calcium-* und *Magnesiumsalz* werden in mikroskopischen, sehr feinen Nädelchen erhalten. Das *Zinksalz* stellt einen gelblichweifsen, käsigen Niederschlag dar. Das *Manganoxydulsalz* krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen. Das *Kupfersalz* bildet sternförmig gruppirte, äufserst feine, himmelblaue Nädelchen. Durch alle diese Reactionen ist die Identität der so gewonnenen Piperinsäure mit der natürlichen erwiesen. *Wt.*

C. Zengelis. Ueber Tetrahydronaphtalsäure [1]). — Durch fünfstündiges Erhitzen mit rothem Phosphor (1 g) und Jodwasserstoffsäure (6 g) vom Siedep. 127° gelang es Zengelis, die von Anselm [2]) dargestellte Dihydronaphtalsäure in die *Tetrahydronaphtalsäure*, $C_{10}H_{10}(COOH)_2$, überzuführen, welche in Wasser kaum, in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich ist und keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt, da sie sich bei 185° unter Verwandlung in das Anhydrid zu zersetzen beginnt. Die Tetrahydronaphtalsäure reducirt Kaliumpermanganatlösung erst in der Hitze, während Dihydronaphtalsäure dieselbe sofort in der Kälte reducirt; ammoniakalische Silberlösung reducirt sie nicht. Gegen Ammoniak verhält sich die Tetrahydronaphtalsäure, zum Unterschiede von der Naphtalsäure, ebenso wie die Dihydronaphtalsäure. Man kann sie mit Ammoniak kochen, ohne dafs ein Imid entsteht. Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Ammoniumsalz* der Tetrahydronaphtalsäure sind in Wasser leicht löslich. Das *Baryum-*

---

[1]) Ber. 27, 2694—2695. — [2]) Ber. 22, 859; JB. f. 1889, S. 1814 f.

*salz*, $C_{10}H_{10}(COO)_2Ba$, wurde als weifser Niederschlag erhalten. Während die Naphtalsäure beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas an Stelle des Aethers das Anhydrid, die Dihydronaphtalsäure bei gleicher Behandlung aber den neutralen Aether liefert, erhält man aus der Tetrahydronaphtalsäure auf diese Weise den *sauren Aethyläther*, $C_{10}H_{10}(-COOH, -COOC_2H_5)$, welcher einen weifsen, krystallinischen, bei 48° schmelzenden Körper bildet. Während die Dihydronaphtalsäure durch Salpetersäure zu Naphtalsäureanhydrid oxydirt wird, erhält man bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrahydronaphtalsäure Nitroderivate. Beim Erwärmen der Tetrahydronaphtalsäure mit Schwefelsäure bildet sich Naphtalsäureanhydrid. Wie schon oben erwähnt, wird die Tetrahydronaphtalsäure durch Erhitzen auf 190 bis 195° in das *Anhydrid*, $C_{10}H_{10}(CO)_2O$, übergeführt, welches ebenfalls beim Behandeln der Tetrahydronaphtalsäure mit Acetylchlorid erhalten wird. Doch scheint hier gleichzeitig auch Naphtalsäureanhydrid zu entstehen. Das *Tetrahydronaphtalsäureanhydrid* läfst sich aus Benzol umkrystallisiren, schmilzt bei 119,5° und zersetzt sich unter Braunfärbung bei 280°. Es löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten, und aus diesen Lösungen fällt Salzsäure wieder die ursprüngliche Tetrahydronaphtalsäure aus. *Wt.*

W. H. Perkin jun. und G. Révay. Synthese von Inden, Hydrinden und einigen ihrer Derivate [1]). — Für die Darstellung der *Hydrindendicarbonsäure*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C(COOH)_2$, und der *Hydrindenmonocarbonsäure*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-COOH$, wurde die früher von v. Baeyer und Perkin [2]) angegebene Methode folgendermafsen von den Verfassern abgeändert: 6,3 g Natrium wurden in 70 g absolutem Alkohol gelöst, die noch warme Natriumäthylatlösung mit 250 ccm absolutem Aether versetzt, 21 g Malonsäureester zugegeben und das Gemisch unter starkem Schütteln mit einer Lösung von 35 g Dibromxylol in 250 ccm absolutem Aether versetzt. Nach dreistündigem Erwärmen wurde die ätherische Flüssigkeit von dem weifsen Niederschlage abgegossen, der Aether abdestillirt, das rückständige Oel wieder zu dem weifsen Niederschlag hinzugegeben und das Ganze darnach durch etwa halbstündiges Erwärmen mit einer Lösung von 20 g Aetzkali in Methylalkohol verseift. Nachdem der Methylalkohol abdestillirt, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die wässerige Lösung zur Entfernung von öligen Unreinigkeiten mit Aether extrahirt, darnach die *Hydrindendicarbonsäure* mit Säure ausgefällt

[1]) Chem. Soc. J. 65, 228—254. — [2]) Ber. 17, 122; JB. f. 1884, S. 552 ff.

und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. So gewonnen, schmilzt sie bei 199°. Zur Gewinnung der *Hydrindenmonocarbonsäure* wird die rohe Hydrindendicarbonsäure bis zum vollständigen Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 200° erhitzt und die hierbei zurückbleibende rohe Hydrindenmonocarbonsäure durch Ueberführung in das Natrium- und Baryumsalz bezw. den Methyläther und schliefsliches Umkrystallisiren aus Wasser oder Essigsäure gereinigt. Ihre Lösung in verdünnter Sodalösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung erst nach längerem Stehen. Das *Baryumsalz*, $C_{20}H_{18}O_4Ba.H_2O$ krystallisirt in farblosen, Krystallwasser enthaltenden Nadeln. Der *Hydrindenmonocarbonsäure-Methyläther*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-COOCH_3$, bildet eine unter 60mm Druck bei 170° siedende, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die nach langem Stehen zu farblosen Krystallen erstarrt. Das *Hydrindenmonocarbonsäurechlorid*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-COCl$, wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Hydrindenmonocarbonsäure als eine unter 100mm Druck zwischen 178 und 182° siedende, stechend riechende Flüssigkeit erhalten, welche zu farblosen, bei 35 bis 38° schmelzenden Prismen erstarrt. Das durch dreistündiges Erhitzen von Hydrindenmonocarbonsäure-Methyläther (10 g) mit concentrirtem wässerigen Ammoniak (30 ccm) im geschlossenen Rohre auf 120° gewonnene *Hydrindenmonocarbonsäureamid*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-CONH_2$, krystallisirt in glänzenden, farblosen, bei 178° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Chloroform schwer, in Wasser fast nicht löslichen Prismen. Das durch Behandeln von Hydrindenmonocarbonsäurechlorid mit Anilin dargestellte *Hydrindenmonocarbonsäureanilid*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-CONHC_6H_5$, bildet bei 182° schmelzende, dünne, vierseitige, in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig leicht, in Chloroform schwer, in Petroläther fast nicht lösliche, glänzende Tafeln. Unter der Einwirkung von Bromdampf verwandelt die Hydrindenmonocarbonsäure sich in *Tetrabromhydrindencarbonsäure*, $C_{10}H_6Br_4O_2$, welche farblose, bei 248 bis 250° schmelzende, in Methylalkohol, Chloroform, Petroläther, Aether und Benzol schwer, in siedendem Toluol und Xylol leichter lösliche Nadeln bildet. Ihre Lösung in verdünnter Sodalösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung in der Kälte nicht. Das *Natriumsalz* ist eine weifse, gelatinöse, in Wasser wenig lösliche Masse. Bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung auf Hydrindenmonocarbonsäure erhält man zum Theil *Indencarbonsäure*, $C_6H_4(-CH=, -CH_2-)C-COOH$, welche aus Wasser in farblosen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Aether,

Essigsäure und Essigäther, schwer in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser, fast nicht in Petroläther löst, unscharf gegen 230° schmilzt und in prächtigen, irisirenden Nadeln sublimirt. Ihre Lösung in verdünnter Sodalösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_7O_2Ag$, ist ein weifser, amorpher, anscheinend krystallinisch werdender Niederschlag. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupferacetat einen schweren hellblauen, mit Baryumchlorid einen weifsen, krystallinischen, mit Bleiacetat einen weifsen, amorphen, mit Calciumchlorid einen weifsen, anscheinend krystallinischen, mit Chlorzink einen weifsen und mit Cadmiumchlorid einen ebenfalls weifsen Niederschlag. Die durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Hydrindencarbonsäurechlorid in ätherischer Lösung entstehende lösliche Zinkverbindung wird durch Wasser unter Bildung von *Hydrindenmethylketon*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CHCOCH_3$, zersetzt, welches ein farbloses, unter 80 mm Druck bei 175 bis 177° siedendes Oel von schwachem Geruch darstellt und durch Behandeln mit Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung in das *Hydrindenmethylketoxim*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-C(CH_3)=NOH$, übergeführt wird, das aus Methylalkohol in prächtigen, glänzenden Prismen, aus verdünnter Essigsäure in Nadeln krystallisirt, bei 125 bis 126° schmilzt und sich leicht in Methylalkohol, Chloroform, Benzol und Essigsäure, schwer in Petroläther und fast nicht in Wasser löst. Durch Reduction mit Natrium wird das Hydrindenmethylketon in alkoholischer Lösung in *Hydrindenmethylcarbinol*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-CH(CH_3)OH$, umgewandelt, welches lange, zarte, gestreifte, bei ca. 48° schmelzende Nadeln bildet und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs in das ein unter 70 mm Druck bei 188 bis 190° siedendes, farbloses Oel darstellende *Hydrindenmethylcarbinolacetat*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-CH(CH_3)OC_2H_3O$, übergeht. *Hydrindenäthylketon*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-COC_2H_5$, durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Hydrindencarbonsäurechlorid dargestellt, krystallisirt in prächtigen, vierseitigen, bei ungefähr 28° schmelzenden, farblosen Tafeln und siedet unter 80 mm Druck bei 188 bis 190°. Durch Behandeln mit Hydroxylamin in Gegenwart von Kalihydrat im grofsen Ueberschufs wird es in *Hydrindenäthylketoxim*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-C(C_2H_5)=NOH$, übergeführt, das aus Methylalkohol krystallisirt, prächtige, farblose, bei 104° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Petroläther leicht, in kaltem Petroläther und Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Natrium reducirt das Hydrindenäthylketon in alkoholischer Lösung zu *Hydrindenäthyl-*

*carbinol*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-CH(C_2H_5)OH$, welches unter 80 mm Druck bei 192° siedet, in prächtigen, farblosen, langen, bei 67° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Petroläther leicht löslichen Nadeln krystallisirt und durch zweistündiges Kochen mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid in das ein unter 80 mm Druck bei 210° siedendes Oel darstellende *Hydrindenäthylcarbinolacetat*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-CH(C_2H_5)OC_2H_3O$, übergeführt wird. In Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken Hydrindencarbonsäurechlorid und Benzol auf einander unter Bildung von *Hydrindenphenylketon*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)CH-COC_6H_5$, welches aus Methylalkohol in fast farblosen, mikroskopischen, bei ungefähr 107° schmelzenden, in heifsem Alkohol, Essigsäure, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Aether schwerer, in kaltem Methylalkohol schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Bei der trockenen Destillation von hydrindencarbonsaurem Baryum mit Natriummethylat nach dem Vorgange von Mai[1]), und ebenso auch bei der trockenen Destillation von hydrindencarbonsaurem Baryum für sich oder auch mit ameisensaurem Baryum entsteht *Inden*, $C_9H_8 = C_6H_4(-CH=, -CH_2-)CH$, welches sich chemisch als identisch mit dem von Kraemer und Spilker[2]) aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Inden erwies und durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in *Hydrinden*, $C_9H_{10}$, übergeführt wurde. Bei Vergleichung der specifischen Gewichte, des magnetischen Drehungsvermögens und des Brechungsvermögens wurde festgestellt, dafs das synthetisch dargestellte und das aus Steinkohlentheer gewonnene Hydrinden aller Wahrscheinlichkeit nach identisch sind, während das synthetische und das Inden aus Steinkohlentheer in ihren physikalischen Eigenschaften nicht völlig übereinstimmen. Beim Behandeln von Hydrinden in Chloroformlösung mit Brom entsteht wahrscheinlich zuerst *Dibromhydrinden*, $C_6H_3Br(-CHBr-, -CH_2-)CH_2$, welches ein farbloses Oel darstellt und bei der Destillation sowohl bei gewöhnlichem als auch bei vermindertem Druck in Bromwasserstoff und *Monobrominden*, $C_6H_3Br(-CH=, -CH_2-)CH$, zersetzt wird. Dasselbe siedet bei 242 bis 244° und wird durch Behandeln mit gewöhnlicher Salpetersäure zu einer *Bromphtalsäure*, $C_6H_3Br(COOH)_2$, oxydirt, welche bei 161 bis 162° schmilzt, beim Erhitzen auf 200° in ein bei 106° schmelzendes *Anhydrid*, $C_8H_3BrO_3$, übergeht, und wahrscheinlich mit der α-Bromphtalsäure von Nourrisson[3]),

---

[1]) Ber. 22, 2133; JB. f. 1890, S. 1505 f. — [2]) Ber. 23, 3276; JB. f. 1890, S. 808 ff. — [3]) Ber. 20, 1017; JB. f. 1887, S. 2015 f.

möglicher Weise aber auch mit der o-Bromphtalsäure von Racine[1]) identisch ist. *Wt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$-$\beta$-Dioxynaphtoësäure. D. R.-P. Nr. 77998[2]). — Die $\beta$-Oxynaphtoësäure des Patentes Nr. 50341 läfst sich leicht in eine Amidosäure überführen, welcher die Eigenschaft zukommt, sehr leicht (beim Erhitzen mit Salzsäure) ihre Amidogruppe gegen eine Hydroxylgruppe zu vertauschen, wodurch eine neue *Dioxynaphtoësäure* erhalten werden kann. *Sd.*

T. Klobb. Synthesen mit Hülfe des Cyanessigesters. Phenacylcyanessigester[3]). — Verfasser liefs auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthers Bromacetophenon einwirken und erhielt hierbei zwei Reactionsproducte. Das in gröfserer Menge gebildete Product ist ein *Diphenacylcyanessigsäureäther*, $C_{21}H_{19}NO_4$ $= (C_6H_5COCH_2)_2C(CN).COOC_2H_5$, Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 142°; der in Aether lösliche Körper ist *Phenacylcyanessigäther*, $C_{13}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(CN).COOC_2H_5$, weifse Blätter aus Alkohol, Schmelzp. 54°. Analoge Versuche mit dem Cyanessigsäuremethylester gaben *Diphenacylcyanessigsäuremethyläther*, $C_{20}H_{17}NO_4 = (C_6H_5COCH_2)_2C(CN).COOCH_3$, weifses, krystallinisches Pulver, Schmelzp. 195°, und *Phenacylcyanessigsäuremethyläther*, $C_{12}H_{11}NO_3$, lange Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 54. Bezüglich der Charakteristik dieser Körper sei erwähnt: die monosubstituirten Aether geben mit Kalilauge eine gelbe Färbung, fügt man zu der Lösung Säure, so tritt Blaufärbung ein, die disubstituirten Aether hingegen lösen sich in alkoholischer Kalilauge mit tief blauer Farbe, Zusatz von Säure bewirkt eine rothe Fällung. *Tr.*

H. Lange. Zur Kenntnifs der Truxillsäuren[4]). — Im Anschlufs an die Arbeit von Liebermann und Sachse[5]) über die Truxillsäuren hat Verfasser die $\gamma$-*Truxillsäure* näher untersucht. Er erhielt die $\gamma$-*Truxilltoluididsäure*, $C_{16}H_{14}(-CO-NH-C_6H_4-CH_3, -COOH)$, durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von $\gamma$-Truxillsäureanhydrid mit der berechneten Menge p-Toluidin auf 190 bis 195° in weifsen, nadelförmigen, bei 268° schmelzenden Krystallen. Die Säure und ebenso auch ihr Baryumsalz sind in Wasser schwerer löslich wie die $\gamma$-Truxillsäure und ihr Baryumsalz. Erhitzt man $\gamma$-Truxillsäure mit p-Toluidin im Ueberschufs, so er-

---

[1]) Ann. Chem. 239, 76; JB. f. 1887, S. 2013 ff. — [2]) Patentbl. 15, 1007. — [3]) Compt. rend. 119, 161—162. — [4]) Ber. 27, 1410—1415. — [5]) Ber. 26, 834; JB. f. 1893, S. 1363.

hält man neben der γ-Truxilltoluididsäure noch einen in Soda unlöslichen Körper, das *γ-Truxillsäureditoluidid*, $C_{16}H_{14}(CO-NHC_6H_4-CH_3)_2$, welches, aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt, weifse, bei 289° schmelzende Nadeln bildet. Hiernach liefert die γ-Truxillsäure mit p-Toluidin nur die gleichen Verbindungen wie mit Anilin (γ-Truxillanilidsäure und γ-Truxillsäuredianilid). Beim Erwärmen von α-Truxillsäure mit Phenylhydrazin im Ueberschufs entsteht *α-Truxillsäurediphenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}(CONHNHC_6H_5)_2$, welches aus Acetin oder Phenol in weifsen, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie auch in Sodalösung unlöslichen, bei 320° schmelzenden Nadeln krystallisirt und mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid die für die Dihydrazide der Carbonsäuren von Bülow[1]) angegebene charakteristische rothviolette Färbung giebt. Das in analoger Weise dargestellte *γ-Truxillsäurediphenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}(CO-NHNHC_6H_5)_2$, schmilzt bei 305°, ist in Alkohol, Eisessig, Benzol, Sodalösung unlöslich, in Acetin und Phenol schwerlöslich und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Erwärmt man aber γ-Truxillsäureanhydrid mit wenig Phenylhydrazin längere Zeit auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur, so erhält man *γ-Truxillsäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}(CO)_2N-NHC_6H_5$, in weifsen, prismatischen, bei 249° schmelzenden, in Alkalien unlöslichen Krystallen, welche Reaction wieder für die Fähigkeit der γ-Truxillsäure, im Gegensatze zu der α-Säure, in anhydridartige Formen überzugehen, spricht. Während α- und β-Truxillsäure, wie Liebermann und Bergami[2]) fanden, beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure Truxon und Truxilldisulfosäuren liefern, verhält sich die γ-Truxillsäure hierbei ganz abweichend, indem sie unter dem Einflufs der concentrirten Schwefelsäure beide Carboxylgruppen einbüfst und dabei *Styrolsulfosäure* oder wohl richtiger *Distyroldisulfosäure*, $C_{16}H_{14}(SO_3H)_2$, liefert. Im Weiteren gelang es Verfasser noch, saure Silbersalze der α- und γ-Truxillsäure und aus diesen die entsprechenden sauren Methylester zu gewinnen, welche von Neuem die zweibasische Natur dieser Säuren zeigen. Das *saure α-truxillsaure Silber*, $C_{16}H_{14}(-COOAg, -COOH)$, durch Vermischen einer noch nicht völlig erkalteten concentrirten Lösung von α-Truxillsäure in 90 proc. Alkohol mit einer etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat enthaltenden Lösung, ebenfalls in 90 proc. Alkohol gewonnen, bildet weifse Flocken.

[1]) Ann. Chem. **236**, 194; JB. f. 1886, S. 1080. — [2]) Ber. **22**, 782; JB. f. 1889, S. 1847 ff.

Zu seiner Reinigung wird es nach einander mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Es ist wenig lichtempfindlich, in Ammoniak leicht löslich, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Durch Behandeln mit Jodmethyl in geringem Ueberschuſs und etwa der zehnfachen Menge absoluten Aethers wird es in die *α-Truxillmethylestersäure*, $C_{16}H_{14}(-COOCH_3, -COOH)$, übergeführt, welche kleine, weiſse Nadeln darstellt und sich von dem neutralen Ester durch ihre Löslichkeit in kalter Sodalösung, und von der α-Truxillsäure durch ihre Löslichkeit in Benzol und durch ihren Schmelzpunkt 195° unterscheidet. *α-truxillmethylestersaures Silber*, $C_{16}H_{14}(-COOCH_3, -COOAg)$, wird aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in weiſsen, unlöslichen Flocken ausgefällt. Das analog der entsprechenden α-Verbindung gewonnene *saure γ-truxillsaure Silber*, $C_{16}H_{14}(-COOAg, -COOH)$, ist in Ammoniak leicht löslich, in Wasser und Alkohol fast unlöslich und besitzt eine etwas gröſsere Lichtempfindlichkeit, wie die entsprechende α-Verbindung. Die in gleicher Weise dargestellte *γ-Truxillmethylestersäure*, $C_{16}H_{14}(-COOCH_3, -COOH)$, bildet kleine, weiſse, bei 180° schmelzende, in Benzol und Soda lösliche Nadeln. Das *γ-truxillmethylestersaure Silber*, $C_{16}H_{14}(-COOCH_3, -COOAg)$, wird durch Fällen des neutralen Ammoniumsalzes der Methylestersäure mit Silbernitrat als eine weiſse, wenig lichtempfindliche, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Verbindung erhalten. Ein dem von Liebermann und Sachse[1]) aus der β-Truxillsäure gewonnenen Fluoresceïn entsprechendes Fluoresceïn aus der γ-Truxillsäure darzustellen, gelang nicht. Hiernach muſs man schlieſsen, daſs die beiden Carboxylgruppen in der γ-Truxillsäure nicht ganz den Charakter der Carboxyle der Phtalsäure besitzen, also nicht in der eigentlichen Orthostellung zu einander stehen; andererseits aber müssen dieselben noch in einer solchen räumlichen Entfernung von einander liegen, daſs sie die Bildung anhydridartiger Körper noch zulassen. Die γ-Truxillsäure nimmt hinsichtlich ihrer Carboxylstellungen offenbar eine Mittelstellung zwischen der α- und β-Truxillsäure ein. *Wt.*

---

## Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

H. Arnstein. Notiz über das Verhalten des trimethylgallussauren Calciums bei der trockenen Destillation[2]). — Die

[1]) Ber. 26, 835; JB. f. 1893, S. 1363. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 295—298.

*Trimethylgallussäure*, $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$, wurde nach den Angaben von Will[1]) in der Weise dargestellt, dafs zuerst Gallussäure durch Einleiten von Salzsäuregas in seine methylalkoholische Lösung in den Methyläther, dieser dann durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung in den bei 81° schmelzenden Trimethylgallussäure-Methyläther und dieser endlich durch alkoholische Kalilauge zu der bei 167° schmelzenden Trimethylgallussäure verseift wurde. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_2(OCH_3)_3COO]_2Ca$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Bei der trockenen Destillation lieferte dasselbe *Trimethylgallussäure-Methyläther* in vorwiegender Menge und daneben noch das ebenfalls von Will[2]) beschriebene, bei 47° schmelzende *Trimethylpyrogallol* und eine ganz geringe Menge einer bei 50° schmelzenden und bei 250° siedenden Substanz, welche möglicher Weise *Dimethylpyrogallol* gewesen sein dürfte. *Wt.*

P. Sisley. Ueber die Darstellung von Acetylgallussäuren und Acetyldibromgallussäuren und über die Bestimmung des Acetyls in diesen Verbindungen[3]). — Verfasser wies nach, dafs entgegen der von Nachbaur[4]) ausgesprochenen Ansicht und übereinstimmend mit den Untersuchungen von Biétrix[5]), die Gallussäure und ihre Derivate keine Tetraacetylverbindungen liefern, in welchen die Carboxylgruppe auch esterificirt ist, dafs sich vielmehr die Esterificirung nur auf die Phenolhydroxylgruppen erstreckt. Die Bestimmung des Acetyls wurde in der Weise ausgeführt, dafs die Verbindung vermittelst Natronlauge verseift, die Essigsäure in Gegenwart von Phosphorsäure überdestillirt, die überdestillirende Essigsäure von einem Ueberschufs an Normalnatronlauge aufgenommen und schliefslich, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator, der Ueberschufs an Normalnatronlauge mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt wurde. An Stelle des von Biétrix (s. o.) angewendeten Acetylchlorids verwendete Verfasser für die Darstellung der Acetylgallussäuren Essigsäureanhydrid, indem er folgendermafsen verfuhr: Trockene Gallussäure wurde 20 Minuten lang mit dem Sieben- bis Achtfachen ihres Gewichtes an Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler erhitzt, die Masse dann in kaltes Wasser gegossen und der sich ausscheidende Niederschlag so lange mit kaltem Wasser ausge-

[1]) Ber. 21, 2022; JB. f. 1888, S. 1460 f. — [2]) Ber. 21, 607; JB. f. 1888, S. 1456 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 562—568. — [4]) J. pr. Chem. [1] 72, 431. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 9, 115; JB. f. 1893, S. 1396.

waschen, bis er keine saure Reaction mehr zeigte, und nach dem Trocknen nochmals mit dem Zwei- bis Dreifachen seines Gewichts an Essigsäureanhydrid erhitzt. Der so gewonnene Niederschlag enthält nach dem Auswaschen immer noch Spuren von Essigsäureanhydrid, wodurch er die Eigenschaft bekommt, in Wasser zu schmelzen. Da er durch Lösen in Alkohol, Aether, Aceton und Essigsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde er schliefslich in siedendem Toluol gelöst, aus welcher Lösung er in farblosen, prismatischen, Krystalltoluol enthaltenden Nadeln krystallisirte, die beim Liegen an der Luft ihr Krystalltoluol abgaben und dabei undurchsichtig wurden. Die Analyse ergab, dafs in der so erhaltenen Verbindung die *Triacetylgallussäure*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_3COOH$, vorlag. Dieselbe schmilzt bei 151° und ist unlöslich in Wasser, wird aber beim Kochen mit Wasser langsam verseift, wobei sie in die *Diacetylgallussäure*, $C_6H_2(OH)(OC_2H_3O)_2COOH$, übergeht, welche bei 162° schmilzt und sehr glänzende, prismatische Nadeln bildet. Eisenchlorid giebt mit der Triacetylgallussäure keine Färbung, mit der Diacetylgallussäure ebenfalls keine Färbung, aber einen hellgelben Niederschlag. Während Urannitrat die Lösung der Gallussäure färbt, werden die Lösungen der beiden Acetylgallussäuren durch dasselbe nicht gefärbt. Die Alkalien und ebenso Kalkwasser färben die Lösungen der Acetylgallussäuren bräunlich, die Färbung kommt aber erst zum Vorschein, nachdem die Säuren verseift sind. Eine Monoacetylgallussäure zu erhalten, gelang auf keine Weise. In analoger Weise, wie die Gallussäure, wird auch die Dibromgallussäure acetylirt und dabei *Triacetyldibromgallussäure*, $C_6Br_2(OC_2H_3O)_3COOH$, erhalten, welche aus Toluol in schönen prismatischen, vollkommen weifsen, kein Krystalltoluol enthaltenden Nadeln krystallisirt, bei 168° schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich ist. Mit Eisenchlorid giebt die Triacetyldibromgallussäure, ebensowenig wie die Triacetylgallussäure, eine Färbung. Beim Kochen mit Wasser geht sie nicht in eine Diacetyldibromgallussäure über, sondern wird leicht und vollständig verseift. Unter dem Einflufs verdünnter Alkalien färbt sich die Triacetyldibromgallussäure langsam roth. — Im Anschlufs hieran wies H. Schiff[1]) darauf hin, dafs er schon früher[2]) festgestellt habe, dafs die gesättigte Acetylverbindung der Gallussäure nur drei und nicht vier Acetylgruppen enthält, und dafs er auch in einer späteren Mittheilung über die Tri-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 770—771. — [2]) Ann. Chem. 163, 209.

acetylderivate der Gallussäure [1]) darauf aufmerksam gemacht habe, dafs dieselben mit grofser Zähigkeit Essigsäure festhalten. — In einer Entgegnung wies P. Cazeneuve [2]) die persönlichen Angriffe Schiff's gegen seinen Schüler Biétrix zurück. — In einer weiteren Mittheilung erkannte P. Sisley [3]) die Prioritätsansprüche Schiff's bezüglich der Triacetylgallussäure an und wies noch darauf hin, dafs die von Böttinger [4]) als Triacetylgallussäure angesprochene Verbindung, deren Schmelzpunkt derselbe zu 165 bis 166° angiebt, in Wirklichkeit die von ihm (s. o.) beschriebene, bei 162° schmelzende *Diacetylgallussäure* ist, während die von demselben als Pentacetyltannin angesehene Verbindung, deren Schmelzpunkt er zu 151° angiebt, die wirkliche Triacetylgallussäure ist. *Wt.*

C. Böttinger. Ueber einige Gallussäurederivate [5]). — Im Anschlufs an seine frühere Untersuchung [6]) über die Einwirkung von Glycerin und saurem schwefelsaurem Kalium auf Tannin in der Hitze studirte Verfasser auch das Verhalten von Gallussäure beim Erhitzen mit Glycerin und saurem schwefelsauren Kalium und erhielt dabei aufser verschiedenen Zwischenproducten zwei einheitliche Verbindungen von den Formeln $C_{14}H_{16}O_8$ und $C_{12}H_{14}O_9$, von denen die erstere in Alkohol leicht löslich, die letztere darin aber unlöslich ist. Die erstere *Verbindung*, $C_{14}H_{16}O_8$, welche er als *Hydrogalalsäure* bezeichnet, besitzt Pfirsichblüthfarbe, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in heifsem Methyl- und Aethylalkohol und ebenso in heifsem Anilin, sowie auch in concentrirter Schwefelsäure. In Ammoniak löst sie sich mit intensiv violetter Farbe, welche schliefslich in braun übergeht. Durch schmelzendes Kali wird die Hydrogalalsäure nahezu vollständig zerstört. Nach mehrstündiger Digestion im Wasserbade löst sie sich vollständig in Essigsäureanhydrid und beim Eingiefsen dieser Lösung in Wasser fällt das *Acetylderivat*, $C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_2O_8$, in gelbbraunen Flocken aus. Dasselbe ist in kaltem Alkohol unlöslich, in verdünntem Ammoniak und Natronlauge erst nach längerem Digeriren löslich und wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt. Ebenso zersetzt es sich auch beim Kochen mit Natronlauge. Der beim Erhitzen der Gallussäure mit Glycerin und saurem schwefelsauren Kalium entstehende zweite, in Alkohol

---

[1]) Ann. Chem. 277, 206; JB. f. 1893, S. 1390. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 937. — [3]) Daselbst. S. 938—939. — [4]) Ber. 17, 1503; JB. f. 1884, S. 1294 f. — [5]) Arch. Pharm. 232, 545—549. — [6]) Daselbst, 229, 439; JB. f. 1891, S. 2000 ff.

unlösliche *Körper*, $C_{12}H_{14}O_9$, stellt ein matt braunviolettes, in siedendem Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar. Derselbe ist auch in Ammoniak unlöslich, färbt sich aber beim Uebergiefsen damit violett. In Natronlauge quillt er, ohne sich darin zu lösen, zu einer dunkelgefärbten Masse auf, ebenso quillt er in heifsem Essigsäureanhydrid nur auf. Die hierbei theilweise entstehende *Acetylverbindung* bildet ein braungraues, in Wasser, kalter verdünnter Natronlauge und in Alkohol unlösliches Pulver, welches die Formel $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_9$ besitzt. *Wt.*

P. Cazeneuve. Untersuchungen über die Homologen des Gallanilids; Darstellung des Gallo-p-toluidids, seiner Triacetylverbindung und einiger Salze [1]). — Verfasser fand bei der Untersuchung des Verhaltens der Toluidine, Xylidine, des Mono- und Dimethylanilins gegen Gallusgerbsäure, dafs nur das p-Toluidin (100 g) durch einstündiges Erhitzen mit Gallusgerbsäure (100 g) auf 150° in das *Gallo-p-toluidid*, $C_6H_2(OH)_3(CONH_{[4]}C_6H_4CH_{3[1]})$, übergeführt wird, welches aus wässerigem Alkohol in blendend weifsen, bei 211° schmelzenden, in Alkohol und Aether, wie auch in siedendem Wasser leicht, dagegen in kaltem Wasser sehr wenig löslichen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° wird es in Gallussäure und p-Toluidin gespalten. Alkali wirkt in der Siedehitze nicht verseifend auf dasselbe ein, es tritt, wie bei dem Gallanilid, in Berührung mit der Luft Oxydation ein, wobei sich die Flüssigkeit stark bräunt. Eisenchlorid färbt die Lösung des Gallo-p-toluidids blau. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich das Gallo-p-toluidid in die *Triacetylverbindung*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_3CONHC_6H_4CH_3$, welche kleine, blendend weifse, ohne Zersetzung schmelzende, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln bildet und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Durch Behandeln einer Lösung von Gallo-p-toluidid in der Hitze mit Zinkacetat wurde *die Zinkverbindung*, $C_6H_2(OH)(O_2Zn)CONHC_6H_4CH_3$, als weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Bleiacetat giebt mit Gallo-p-toluidid ebenfalls ein Monobleiderivat als unlöslichen Niederschlag. Kalk- und Barytwasser geben mit Gallo-p-toluidid analoge Niederschläge, welche sich aber an der Luft unter Grünfärbung verändern. Quecksilberacetat und Kupferacetat werden ebenso wie durch das Gallanilid, so auch durch das Gallo-p-toluidid reducirt. o-Toluidin scheint sich mit Gallussäure nicht zu verbinden, so dafs ein

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 82—85.

Gallo-o-toluidid sehr wahrscheinlich nicht existirt. Auch die Versuche, Mono- und Dimethylanilin, sowie die Xylidine auf Gallussäure einwirken zu lassen, führten nur zu negativen Resultaten. *Wt.*

P. Cazeneuve. Ueber das Dibromgallanilid und seine Triacetylverbindung [1]). — Durch Behandeln von fein gepulvertem Gallanilid (24,5 g) mit Brom (32,5 g) in Chloroformlösung (100 g) und Umkrystallisiren des so gewonnenen Products aus wässerigem Methylalkohol erhielt Verfasser *Dibromgallanilid*, $C_6Br_2(OH)_3CONHC_6H_5$, in kleinen, blendend weifsen, in Wasser sehr wenig löslichen und daraus mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirenden Nadeln. In Alkohol und Aether ist dasselbe löslich, es schmilzt nicht ohne Zersetzung und giebt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung. Durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° wird es in Anilin und eine durch Zersetzung der gebildeten Dibromgallussäure entstandene, schwärzliche Verbindung gespalten. Die Bromirung findet hier in dem Gallussäurekern statt und nicht in dem Anilinkern, was um so bemerkenswerther ist, als sowohl die Bromirung als auch die Nitrirung bei dem Benzanilid in dem Anilinkern vor sich geht. Sowohl mit Chlorwasserstoffsäure als auch mit Bromwasserstoffsäure liefert das Dibromgallanilid unbeständige molekulare Verbindungen. Die letztere krystallisirt aus Alkohol in blumenkohlartigen Gebilden und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Dibromgallanilid und Bromwasserstoffsäure. Acetylchlorid wirkt auf das Dibromgallanilid nicht ein, dagegen wird dasselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die *Triacetylverbindung*, $C_6Br_2(OC_2H_3O)_3CONHC_6H_5$, übergeführt, welche aus Alkohol in kleinen, weifsen, in Chloroform löslichen, dagegen in Benzol und Ligroin unlöslichen Krystallen erhalten wird, nicht ohne Zersetzung schmilzt, und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Durch Kochen mit Alkohol wird sie theilweise zersetzt, indem dabei wahrscheinlich eine Monoacetylverbindung entsteht. In dieser Triacetylverbindung die beiden Bromatome auch noch durch Oxacetyl zu ersetzen, gelang auf keine Weise. *Wt.*

P. Cazeneuve. Ueber die blauen Lacke aus Dibromgallanilid und über einige blaue Reactionen der Polyphenole [2]). — Verfasser fand, dafs das von ihm [3]) früher beschriebene *Dibrom-*

---

[1]) Compt. rend. 118, 540—541; Bull. soc. chim. [3] 11, 322—325; J. Pharm. Chim. [5] 29, 404—407. — [2]) Compt. rend. 118, 1046—1048; Bull. soc. chim. [3] 11, 496—500; J. Pharm. Chim. [5] 29, 544—550. — [3]) Siehe das vorangehende Referat.

*gallanilid* beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Ammoniak oder fixem Aetzalkali eine indigoblaue Färbung giebt, welche sich an der Luft und durch überschüssiges Alkali leicht verändert, indem sie allmählich in grün und gelb übergeht. Kalkwasser und Barytwasser erzeugen unter den gleichen Bedingungen einen anfangs weifsen Niederschlag, welcher sich an der Luft rasch schön blau färbt, allmählich aber ebenfalls grüne und gelbe Farbe annimmt. Durch Behandeln dieses blauen Niederschlages mit einer schwachen Säure, wie z. B. Kohlensäure, wird aus ihm eine johannisbeerrothe Säure abgeschieden, welche jedenfalls die Säure des blauen Lackes darstellt und durch einen Ueberschufs an Säure zerstört wird. Unter Wasser halten sich diese blauen Kalk- und Barytlacke mehrere Stunden unverändert, auf ein Filter lassen sie sich aber nicht sammeln. Einen beständigeren *Zinklack* erhält man durch Behandeln einer verdünnten, wässerig alkoholischen Lösung von Dibromgallanilid (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von Zinkacetat (2 Mol.) im Ueberschufs. Derselbe ist ebenfalls anfangs weifs, färbt sich rasch an der Luft blau, und kann, ohne merkliche Veränderung zu erleiden, auf ein Filter gesammelt, ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden. Er hat die Zusammensetzung $C_6 Br_2 O_2$ $(-OH-O_2Zn, -CONHC_6H_5)$ und entsteht durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus dem Dibromgallanilidzink. Die freiwillige Zersetzung dieser blauen Lacke unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs, welcher sich sehr wahrscheinlich mit dem Wasserstoff des letzten Phenolhydroxyls verbindet und dadurch neue Verkettungen herbeiführt, ist stets von Bromabspaltung begleitet. In diesem Falle bei dem blauen Zinklack bildet sich Bromzink und der schliefslich entstehende gelbe Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Chinon oder besser ein condensirtes Polychinon. Bemerkenswerth ist, dafs alle vom Pyrogallol sich ableitenden Polyphenole, wie die Gallussäure, Dibromgallussäure, die Ester dieser Säure u. s. f., mit Kalk- und Barytwasser in kaltem Wasser ziemlich lange unverändert haltbare, blaue Körper liefern. Purpurogallin und Pyrogallochinon geben mit Ammoniak flüchtige blaue Verbindungen. Nach Ansicht des Verfassers gehen die CH-Gruppen des Kerns oder der Kerne unter Verkettung mit den Nachbarkernen in die Gruppe $>C<{}^{H}_{O}$ über, und die darauf folgende Oxydation eliminirt die Wasserstoffatome, indem sie schliefslich auf die Bildung von reinen chinonartigen Körpern hinausläuft. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der Gallussäure. D. R.-P. Nr. 74602 [1]). — Gallussäure oder deren Salze werden bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit den üblichen Sulfurirungsmitteln behandelt, wobei eine *Monosulfosäure der Gallussäure* entsteht. *Sd.*

B. Finkelstein in Leipzig-Lindenau. Verfahren zur Darstellung einer borsäurehaltigen Gerbsäureverbindung. D. R.-P. Nr. 76132 [2]). — Eine alkoholische Gerbsäurelösung wird mit einem borsauren Alkali gefällt. Die erhaltene Verbindung verhält sich besonders nach Säurezusatz in wässeriger Lösung wie Tannin. *Sd.*

A. Asworth in Bury, England, und E. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung brauner beizenfärbender Farbstoffe aus o-Nitrosonaphtolen. D. R.-P. Nr. 75633 [3]). — Braune, auf Chrombeizen wasch-, walk- und lichtecht sich fixirende *Farbstoffe* werden erhalten, wenn Gallussäure oder Tannin mit $\alpha_1$-Nitroso-$\beta_1$-naphtol und $\beta_1$-Nitroso-$\alpha_1$-naphtol in molekularen Verhältnissen unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure condensirt werden. — Nach einem weiteren Patente Nr. 75634 [4]) können im vorstehenden Verfahren die Nitrosonaphtole auch durch das $\alpha_1$-Amido-$\beta_1$-naphtol ersetzt werden, wodurch ebenfalls braune beizenfärbende Farbstoffe entstehen. *Sd.*

C. Liebermann. Ueber die $\beta$-Oxalkylbenzylmalonsäuren [5]). — Verfasser hat die früher von ihm [6]) beschriebenen, aus Benzalmalonsäureester und Natriumalkoholat gewonnenen Verbindungen in die freien Säuren übergeführt und diese näher beschrieben. Er wies darauf hin, daſs der unter 60 mm Druck bei 210 bis 215° (uncorr.) siedende *Benzalmalonsäure-Methyläther* in völlig reinem Zustande krystallisirt und bei 41° schmilzt. Der auch von Claisen und Crismer [7]) als Oel beschriebene *Benzalmalonsäure-Aethyläther* krystallisirt in völlig reinem Zustande ebenfalls und schmilzt bei 27 bis 29°. Auch der von Marckwald [8]) als dickflüssiges Oel beschriebene *Furfuralmalonsäure-Diäthyläther* bildet im reinen Zustande groſse, wasserklare, schwach gelblich gefärbte, bei 41° schmelzende Prismen. Die durch zwei- bis dreistündiges Kochen des $\beta$-Methoxybenzylmalonsäure-Methyläthers (1 Thl.) mit Barythydrat (1,7 Thle.) und Wasser (15 Thle.) und Zerlegen des

---

[1]) Patentbl. **15**, 378. — [2]) Daselbst, S. 700. — [3]) Daselbst, S. 609. — [4]) Daselbst, S. 609. — [5]) Ber. **27**, 289—293. — [6]) Ber. **26**, 1876; JB. f. 1893, S. 759. — [7]) Ann. Chem. **218**, 133; JB. f. 1883, S. 968 f. — [8]) Ber. **20**, 2814; JB. f. 1887, S. 1783.

so gewonnenen Baryumsalzes mit Salzsäure gewonnene *β-Methoxybenzylmalonsäure*, $C_6H_5$–CH($OCH_3$)–HC($COOH)_2$, bildet ein weifses Krystallpulver und ist in kaltem Wasser mäfsig, in Alkohol leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich bis unlöslich. Ihre ätherische Lösung entfärbt Brom nicht; ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganat erst nach kurzer Zeit. Sie schmilzt unter heftiger Gasentwickelung bei 115°, erstarrt beim weiteren Erhitzen dann wieder und schmilzt schliefslich unter starker Kohlensäureentwickelung bei 197°. Hiernach zerfällt die β-Methoxybenzylmalonsäure bei 110° in Methylalkohol und Benzalmalonsäure, welche dann ihrerseits unter Kohlensäureabspaltung in Zimmtsäure übergeht. Das oben erwähnte *Baryumsalz der β-Methoxybenzylmalonsäure* hat die Formel $C_6H_5$–CH ($OCH_3$)–HC($COO)_2Ba . 2H_2O$, ist stark hygroskopisch und krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser. Das *β-äthoxybenzylmalonsaure Baryum*, $C_6H_5$–CH($OC_2H_5$)–HC($COO)_2Ba . 3H_2O$, wird in analoger Weise beim Kochen des Aethoxybenzylmalonsäure-Aethyläthers mit Barytwasser erhalten. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser. Die aus demselben abgeschiedene *β-Aethoxybenzylmalonsäure* verhält sich der β-Methoxybenzylmalonsäure ganz analog und zerfällt ebenfalls bei 120° quantitativ in Aethylalkohol und Benzalmalonsäure. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs, nachdem die schon früher von ihm angenommene Constitution der durch die Addition von Natriumalkoholat an Malonsäureester entstehenden Verbindungen durch die hier beschriebene Isolirung und Constitutionsbestimmung der ihnen zu Grunde liegenden Säuren nochmals bewiesen ist, die von Nef[1]) für die Natriummalonsäure und den Natriummalonsäureester aufgestellten Formeln hierdurch widerlegt sind. *Wt.*

W. Wislicenus. Ueber den Phenyloxalessigester und die Phenylmalonsäure[2]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen[3]) über die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate theilte Verfasser einige, seine früheren Mittheilungen[4]) über den *Phenyloxalessigester* ergänzende Beobachtungen mit. Zur Darstellung des *Phenyloxalessigesters* wurde unter Verwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat genau nach der für den Oxalessigester angegebenen Vorschrift[5]) verfahren. Der so gewonnene *Natriumphenyloxalessigester*, $C_{14}H_{15}O_5Na$, fällt auf Zusatz von

[1]) Ann. Chem. **266**, 68; JB. f. 1891, S. 1646 f. — [2]) Ber. **27**, 1091—1095. — [3]) Ber. **27**, 795; siehe diesen JB., S. 933 f. — [4]) Ber. **20**, 591; Ann. Chem. **246**, 340; JB. f. 1887, S. 1545 ff.; f. 1888, S. 1701. — [5]) Ann. Chem. **246**, 315; JB. f. 1888, S. 1697 ff.

Aether zu der alkoholischen Lösung in feinen, mikroskopischen, kleinen Nädelchen aus und giebt beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Kupferacetat den aus verdünntem Alkohol in langen dünnen, grünen, bei 188 bis 189° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Kupferphenyloxalessigester*, $(C_{14}H_{15}O_5)_2Cu$. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Aether und Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Seine Lösungen in Benzol und Ligroïn sind schmutzig blaugrün, die übrigen schön grün gefärbt. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung tritt Reduction zu Kupferoxydul ein. Der aus dem Natriumphenyloxalessigester vermittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene *Phenyloxalessigester* stellt ein farbloses, selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbares Oel dar und geht beim Erhitzen auf 170 bis 190° unter Kohlenoxydabspaltung in den *Phenylmalonsäureester*, $C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$, über, welcher bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt bei etwa 285° und unter 14 mm Druck bei 170 bis 172° siedet. Die durch Verseifen des Esters gewonnene *Phenylmalonsäure*, $COOH-CH(C_6H_5)-COOH$, krystallisirt aus wenig Wasser in kurzen, glänzenden, zu strahligen Aggregaten vereinigten Prismen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform und schmilzt unter Kohlendioxydentwickelung bei 152 bis 153°, wobei sie in Phenylessigsäure übergeht. Das *Natriumsalz*, $C_9H_6O_4Na_2$, wird als undeutlich blättrig-krystallinischer Niederschlag erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird selbst aus einer 10proc. wässerigen Lösung durch Alkohol zum gröfsten Theil wieder ausgefällt. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbaryum, den Sulfaten von Zink, Cadmium, Eisenoxydul und Kobalt keine Fällungen, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Mercurinitrat einen weifsen Niederschlag. Das *Calciumsalz*, $C_9H_6O_4Ca$, stellt einen weifsen, nach einiger Zeit körnig krystallinisch werdenden Niederschlag dar. Das auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes als käsiger, weifser Niederschlag ausfallende *Silbersalz*, $C_9H_6O_4Ag_2$, wird nach kurzer Zeit blättrig-krystallinisch und erweist sich dann unter dem Mikroskope als aus flachen Nädelchen bestehend. Das *Kupfersalz*, $C_9H_6O_4Cu . 5H_2O$, wird durch Vermischen concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und phenylmalonsaurem Natrium erhalten und krystallisirt in prächtigen, rein blauen, glänzenden, flachen Nadeln. *Wt.*

---

## Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

M. Freund und Fr. Horst. Zur Kenntnifs der Norhemipinsäure [1]). — Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Hemipinsäure diente das bei der fabrikmäfsigen Darstellung des Hydrastinins aus Hydrastin als Nebenproduct gewonnene Säuregemisch, welches zum gröfsten Theil aus Opiansäure neben geringeren Mengen von Hemipinsäure besteht und sich durch Lösen in Soda und Oxydation mit Kaliumpermanganat leicht in reine Hemipinsäure umwandeln läfst. Das bei dem fünfstündigen Erhitzen von Hemipinsäure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (5 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 170 bis 175° als Zwischenproduct sich bildende *o-Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid*, $C_{10}H_6Cl_2O_5$ $=(CH_2ClO-, CH_2ClO-)=C_6H_2=(-CO-, -CO-)O$, krystallisirt aus Benzol in farblosen, rhombischen, bei 166° schmelzenden Täfelchen. Beim Kochen desselben mit Wasser tritt intensiver Geruch nach Formaldehyd auf und die wässerige Lösung enthält dann neben Salzsäure Norhemipinsäure. In kalter Sodalösung ist es unlöslich. Wird dasselbe mit Resorcin zusammengeschmolzen, so erhält man eine dunkelrothe Masse, welche sich mit braunrother Farbe ohne Fluorescenz in Alkali löst, aus welcher Lösung Salzsäure einen gelbrothen, flockigen Niederschlag ausfällt. Beim Kochen des Dichlorproducts mit alkoholischem Ammoniak erhält man anfangs eine schwach grün fluorescirende Lösung, welche sich dann bald trübt und ein gelblich grünes Harz ausscheidet. An Stelle dieses Dichlorkörpers wurde bei einer anderen Operation eine Verbindung $C_9H_5O_6Cl$ erhalten, welche als *Chlormethoxyloxyphtalsäureanhydrid*, $(ClCH_2O-, HO-)=C_6H_2=(-CO-, -CO-)O$, aufzufassen ist und bei 130 bis 135° schmilzt. Wird das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Hemipinsäure direct ohne Abscheidung dieser Zwischenproducte, ohne zu kühlen, in Wasser gegossen, erhält man als Product *Norhemipinsäure*, $C_8H_6O_6 . H_2O$, welche aus wässeriger Lösung in langen, schmalen, farblosen rhombischen Tafeln oder dicken, rhombischen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt und bei der Zersetzung ihrer Salzlösungen meist in prachtvoll ausgebildeten Rhomboëdern ausfällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, weniger in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Eisessig, verdünnter Essigsäure und Salzsäure, kaum löslich in Aether, Benzol oder Ligroin. Die

---

[1]) Ber. 27, 332—339.

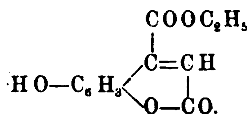
Säure schmilzt bei 210 bis 212° unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit und geht dabei in das Anhydrid über, welches seinerseits wieder bei 237 bis 238° schmilzt. Ihre wässerige Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt, giebt aber mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Das *neutrale Ammoniumsalz*, $C_6H_2(OH)_2(COONH_4)_2$, krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in prachtvollen, sehr flächenreichen Säulen, aus concentrirter wässeriger Lösung in haarfeinen Nadeln. Es schmilzt bei 202° unter heftigem Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit, die zu strahlenförmig gruppirten Nadeln erstarrt. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen, sich schnell zersetzenden Niederschlag, mit Baryumchlorid einen weifsen, flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, mit Calciumchlorid einen weifsen, gelatinösen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat rothbraune Flocken, mit Eisenchlorid eine schwarzviolette bis tiefviolette Färbung, mit Bleinitrat einen weifsen flockigen, schnell krystallinisch werdenden Niederschlag. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_8H_5O_6NH_4 . H_2O$, entsteht auf Zusatz der berechneten Menge freier Säure zu der wässerigen Lösung des neutralen Salzes und krystallisirt in zu Rosetten vereinigten, langen, feinen, bei 211° schmelzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nädelchen. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen leicht zersetzlichen, sehr feinen, amorphen Niederschlag, mit Baryumchlorid in der Kälte keine Fällung, in der Wärme einen aus farblosen, radial vereinigten Nädelchen bestehenden Niederschlag, mit Calciumchlorid beim starken Concentriren der Lösung einen sehr kleine, kreuzförmig durchwachsene Säulen darstellenden Niederschlag, mit Kupfersulfat eine schwach grün gefärbte Lösung, aus welcher auf Zusatz von Alkohol schön blau gefärbte, kreuz- oder strahlenförmig durchwachsene Säulen auskrystallisiren, mit Bleinitrat einen weifsen, flockigen, krystallinisch werdenden Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $C_8H_4O_6Ba . 2H_2O$, bildet beiderseits zugespitzte Plättchen. Das *Calciumsalz*, $C_8H_4O_6Ca . 3H_2O$, krystallisirt in farblosen, dünnen, sehr kleinen Säulen. Das *Norhemipinsäureanhydrid*, $C_8H_4O_5 . 2H_2O$, welches, wie schon erwähnt, beim einstündigen Erhitzen der entwässerten Säure auf 205 bis 210° erhalten wird, scheidet sich aus seiner Lösung in absolutem Alkohol auf Zusatz von Wasser in grauweifsen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden, bei 38° schmelzenden Säulen ab. Es ist in viel Wasser mit prachtvoller grüner Fluorescenz, in Toluol und Xylol wenig, in Benzol fast nicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Anhydrids intensiv grün. Beim

Zusammenschmelzen des Anhydrids mit Resorcin erhält man eine braunrothe, in Alkali ohne Fluorescenz lösliche Masse, aus welcher Lösung Salzsäure rothgelbe Flocken ausfällt. Das Norhemipinsäureanhydrid besitzt stark saure Eigenschaften, in Soda löst es sich unter Kohlensäureentwickelung in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit, welche bald zu einem Brei intensiv gefärbter Nadeln erstarrt. Beim Lösen dieser Nadeln in warmem Wasser scheidet sich wieder das Anhydrid ab. Das *Baryumsalz des Anhydrids*, $(C_8H_3O_5)_2Ba.4H_2O$, entsteht beim Versetzen des in Wasser suspendirten Anhydrids mit etwas Natronlauge und Zusatz von Baryumchlorid zu der alkalischen gelben Lösung. War das Alkali im Ueberschufs vorhanden, so fällt das Salz als orangerother, amorpher Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Essigsäure momentan löst und aus dieser Lösung in kleinen, hellgelben, sechsseitigen Säulen wieder auskrystallisirt. War kein Alkali im Ueberschufs, so geht der anfangs rothe Niederschlag des Baryumsalzes auch ohne Zusatz von Essigsäure in den gelben über. Salzsäure scheidet aus dem in Wasser suspendirten Baryumsalz sofort wieder das Anhydrid ab. *Wt.*

P. Biginelli. Carboxylirte Cumarine und neue Synthese von Cumarinen[1]). Nach Pechmann und Duisberg erhält man aus Acetessigester und Phenolen bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels Cumarinabkömmlinge. Verfasser hat den Acetessigäther durch Oxalessigäther ersetzt, um zu carboxylirten Cumarinen zu gelangen. Untersucht wurde die Condensation mit Hydrochinon. Die auf 50 bis 60° erwärmte Mischung von Hydrochinon und Oxalessigäther wird unter Umrühren in concentrirte Schwefelsäure gegossen und das Ganze nach einiger Zeit auf Eis gebracht. Die ausgeschiedene Masse wird aus verdünntem Alkohol oder aus Aether umkrystallisirt, und man erhält zwei Verbindungen, die durch die verschiedene Löslichkeit leicht getrennt werden können. Zuerst scheiden sich hellgelbe, goldene Blättchen vom Schmelzp. 179 bis 180°, nachher dunkelgelbe Prismen aus, die bei 181 bis 182° schmelzen. Die erste Substanz kann manchmal ganz fehlen, sie wird dagegen in gröfseren Mengen erhalten, wenn man mehr Oxalessigäther anwendet und die Mischung mit dem Hydrochinon bei möglichst niederer Temperatur vornimmt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol geht die erste Verbindung in die zweite über. Beide Verbindungen entsprechen der

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 491—503; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 344—352.

Formel $C_{12}H_{10}O_5$ und sind wahrscheinlich stereoisomer; ihre Constitution ist nach ihrer Bildung die folgende:




Diese beiden stereoisomeren Cumarine liefern bei der Verseifung mit Alkali zwei verschiedene Säuren $C_{10}H_6O_5$, welche auch aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des ursprünglichen, rohen Reactionsproductes isolirt werden können. Die eine Säure schmilzt bei 279 bis 280°, die andere bei 283°. Das Natriumsalz, welches man durch Neutralisation dieser Säuren erhält, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das auch durch Alkohol ersetzt sein kann. Die Säuren verlieren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nur zum Theil Kohlensäure, der Rückstand ist nicht rein zu erhalten. Um die Carboxylgruppe abzuspalten, wurde zuerst die Säure durch Behandeln mit Kali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung methylirt; der so erhaltene *Meta-methoxylcumarin-p-carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{10}O_5$ (Schmelzp. 131°), wird durch warme Alkalilauge verseift und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure die entsprechende Säure $C_{11}H_8O_5$ ausgefällt, welche bei 246 bis 247° schmilzt und gelb-grüne Nädelchen darstellt. Die Abspaltung der Carboxylgruppe aus dieser letzten Säure gelingt am besten, wenn man eine innige Mischung derselben mit Eisenpulver im Bleibade auf 265 bis 270° erhitzt. Es destillirt alsdann neben einem Theil der ursprünglichen Substanz auch ein gelbes Oel, welches durch Schütteln mit Sodalösung von der unveränderten Säure befreit wird. Aus Aether umkrystallisirt, erhält man weifse, prismatische Blättchen vom Schmelzp. 102 bis 103°, welche das *m-Methoxylcumarin*, $C_{10}H_8O_3$, darstellt. Diese Verbindung war schon früher von Tiemann und Müller[1]) erhalten worden, sie geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Jodmethylabspaltung in *m-Oxycumarin*, $C_9H_6O_3$, vom Schmelzp. 249° über, welches von v. Pechmann und Welsh[2]) durch Schmelzen der Aepfelsäure mit Hydrochinon und darauf folgendes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten war. *Mio.*

Locher. Ueber den Isophtaldicyanessigsäureäther[3]). — Dieser *Isophtaldicyanessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{16}N_2O_6$, wird ganz analog der Paraverbindung dargestellt und bildet weifse, mikroskopische

---

[1]) Ber. 14, 1985; JB. f. 1881, S. 554 ff. — [2]) Ber. 17, 1646; JB. f. 1884, S. 1251 ff. — [3]) Compt. rend. 119, 274—276.

Nadeln vom Schmelzp. 191 bis 192°. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Kochendes Wasser oder Alkali, sowie starke Säuren zerlegen ihn in Isophtalsäure und Cyanessigester. Der Aether ist zweibasisch und bildet folgende *Salze*: $C_{18}H_{14}Ag_2N_2O_6$, weifses, amorphes Pulver; $C_{18}H_{14}CuN_2O_6 + 2H_2O$, grüne Verbindung; $(C_{18}H_{14}N_2O_6)_3Fe_2$, braunrothes Pulver; $C_{18}H_{14}N_2O_6(NH_4)_2$, weifses, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 130 bis 133°. *Dimethylverbindung*, $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{18}H_{14}(CH_3)_2N_2O_6$, weifse Nadeln, Schmelzp. 188°. *Dihydrazon*, $C_{30}H_{28}N_6O_4$, weifse, mikroskopische Nadeln, Schmelzp. 260 bis 261°. *Tr.*

Locher. Ueber den p-Phtaldicyanessigsäureäther [1]). — Bei der Einwirkung von p-Phtalylchlorid auf Natriumcyanessigsäureäthyläther erhielt Verfasser den *p-Phtaldicyanessigsäureäther*, $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_6H_4[COCH(CN)COOC_2H_5]_2$. Der Aether bildet lange Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 179°, ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Aetzkali und Alkalicarbonat, sowie in Ammoniak. Das Natriumsalz liefert eine rothe Färbung mit Eisenchlorid. Der Aether besitzt den Charakter einer zweibasischen Säure. Dargestellt und analysirt hat Verfasser das Kupfer, Silber, Blei und Ammoniumsalz. Beim Kochen mit Wasser oder Aetznatron bezw. Alkalicarbonat erleidet der Aether eine einfache Spaltung in Terephtalsäure und Cyanessigester. Kocht man eine Lösung des Aethers in Chloroform mit 2 Mol. Phenylhydrazin, so entsteht ein *Dihydrazon*, $C_{30}H_{28}N_6O_4$. Farblose Krystalle. Schmelzp. 260 bis 261°. *Tr.*

G. Gabriel und Th. Posner. Zur Kenntnifs des o-o$_1$-$\alpha$-Tricyandibenzyls [2]). — Das von den Verfassern [3]) gelegentlich der Benzoylirung von o-Cyanbenzylcyanid als Nebenproduct gewonnene *o-o$_1$-$\alpha$-Tricyandibenzyl*, $C_{17}H_{11}N_3 = (CN)C_6H_4-CH(CN)-CH_2-C_6H_4(CN)$, wurde für diese nähere Untersuchung in der Weise dargestellt, dafs 7 g o-Cyanbenzylcyanid und 7,5 g o-Cyanbenzylchlorid in einer Lösung von 100 ccm absoluten Alkohol allmählich unter Kühlung mit 20 ccm 2,5 fach normaler alkoholischer Kalilauge versetzt wurden, und nach 24 stündigem Stehen das gebildete o-o$_1$-$\alpha$-Tricyanbenzyl abfiltrirt und durch Waschen mit verdünntem Alkohol und danach mit Wasser gereinigt wurde. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew.

[1]) Compt. rend. 119, 162—165. — [2]) Ber. 27, 2492—2506. — [3]) Ber. 27, 831, 835; siehe diesen JB., S. 1561 ff.

1,47 wird es unter Bildung einer geringen Menge eines noch nicht weiter untersuchten, aus Eisessig oder Nitrobenzol in farblosen Nadeln krystallisirenden, oberhalb 300° schmelzenden und dabei in glitzernden, farblosen Blättchen sublimirenden Körpers der Hauptsache nach in eine *Verbindung* $C_{17}H_{13}NO_4$ übergeführt, welche, aus siedendem Alkohol krystallisirt, mikroskopisch flache, bei 242° schmelzende Nadeln bildet und als das *Dibenzyl-(o-o$_1$-α)-tricarbonsäureimid (α-Benzylhomophtalimid-o$_1$-carbonsäure)* aufzufassen ist. Dieselbe wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (15 Thln.) in eine *Anhydroverbindung* $C_{17}H_{11}NO_3$ übergeführt, welche farblose, bei 263° schmelzende Nadeln darstellt, sich nicht mehr in kaltem Ammoniak löst, also kein Carboxyl mehr enthält, beim Erwärmen mit Alkalien aber eine citronengelbe Lösung giebt, aus welchen durch Säuren wieder Benzylhomophtalid-o-carbonsäure ausgefällt wird. Beim $1^1/_2$stündigen Erhitzen mit Jodmethyl (8,5 g) in einer Lösung von 55 ccm $1^1/_2$fach normaler Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° liefert das Dibenzyltricarbonsäureimid (5,9 g) zwei Producte, nämlich als Hauptproduct den *Methylester des α-Methyldibenzyl(o-o$_1$-α-)tricarbonsäuremethylimids*, $C_{20}H_{19}NO_4 = C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3$, welcher aus siedendem Methylalkohol in rhombischen, bei 145° schmelzenden Kryställchen erhalten wird, und daneben noch aus der Mutterlauge dieses Methylesters *α-Methyldibenzyl(o-o$_1$-α)tricarbonsäureimid*, $C_{17}H_{12}NO_4(CH_3)$, welches aus seiner Lösung in siedendem Eisessig in farblosen, kleinen, bei 233 bis 236° schmelzenden Prismen ausfällt. Aus dem Methylester des α-Methyldibenzyl-(o-o$_1$-α-)-tricarbonsäuremethylimids wird durch Kochen mit etwa 10 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,70 nur eine Methylgruppe abgespalten und somit *α-Methyldibenzyl-(o-o$_1$-α)tricarbonsäuremethylimid*, $C_{19}H_{17}NO_4$, in wasserklaren, rhombischen, gegen 145 bis 147° schmelzenden, in Ammoniak und fixen Alkalien löslichen Krystallen erhalten. Diese Verbindung wurde auch, um die Stellung der beiden Methylgruppen in derselben festzustellen, auf folgende Weise darzustellen versucht: α-Methyl-o-homophtalsäure, $COOH-C_6H_4-CH[CH_3]-COOH$ [1]), wurde durch Destillation ihrer bis zu Syrupsdicke eingedampften Lösung in überschüssigem wässerigen Methylamin bei 310 bis 311° unter 759 mm Druck unter Entweichen von Wasser und Methylamin in das aus Methylalkohol in farblosen, bei 64 bis 66° schmelzenden, in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser sehr wenig

[1]) Ber. 20, 2504; JB. f. 1887, S. 2042 ff.

löslichen Nadeln krystallisirende *(α-n)-Dimethylhomophtalimid*, $C_{11}H_{11}NO_2$, und dieses (1,9 g) durch zweistündiges Erhitzen mit o-Cyanbenzylchlorid (1,5 g) in einer Lösung von 10 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 5,2 ccm 1,9fach normaler methylalkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 100° in *o-Cyanbenzyl-$\alpha_1$-n-dimethylhomophtalimid*, $C_{19}H_{16}N_2O_2$, übergeführt, welches aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 117 bis 118° schmelzenden Drusen resp. langen Prismen krystallisirt. Die Verseifung dieses Nitrils in die entsprechende Carbonsäure gelingt nicht, denn beim zweistündigen Erhitzen desselben mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 220° verwandelt es sich in die *α-Methyldibenzyl-(o-$o_1$-α)-tricarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_6$, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schief abgeschnittene, kurze, bei 150° erweichende und bei 160° schmelzende, in Ammoniak leicht lösliche Prismen bildet und beim Erhitzen auf 180° bis zum Aufhören des Aufschäumens in das aus siedendem Alkohol in glasglänzenden, bei 183 bis 184° schmelzenden Rhomboëdern krystallisirende *Anhydrid*, $C_{18}H_{14}O_5$, übergeht, welches ebenfalls bei der Spaltung des Methylesters des α-Methyldibenzyl-(o-$o_1$-α)-tricarbonsäuremethylimids, $C_{17}H_{10}NO_4(CH_3)_3$, durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 220° entsteht. Im Weiteren ergab es sich, dafs das Dibenzyl-(o-$o_1$-α)-tricarbonsäureimid, $C_{17}H_{13}NO_4$, beim Stehen seiner intensiv gelb gefärbten ammoniakalischen Lösung an der Luft, sich allmählich entfärbt und oxydirt, wobei schliefslich eine *Verbindung* $C_{17}H_{16}N_2O_5$ in schneeweifsen, kreideähnlichen, bei 197 bis 198° schmelzenden Krusten zurückbleibt, die das Ammoniumsalz einer *Säure*, $C_{17}H_{13}NO_6$, darstellt, welche beim Zersetzen der wässerigen Lösung dieses Ammoniumsalzes mit Salzsäure als weifses, krystallinisches, bei 128 bis 130° unter Schäumen schmelzendes Pulver erhalten wird. Diese Säure ist eine basische und enthält 1 Mol. Krystallwasser, entspricht also der Formel $C_{17}H_{15}NO_6 = C_{16}H_{17}NO_3(COOH).H_2O$. Erhitzt man diese Säure eine Stunde lang im Probirrohr auf 150 bis 160°, so schmilzt sie zuerst unter Abgabe von 2 Mol. Wasser, um dann wieder krystallinisch zu erstarren. Das hierbei entstehende Product ist das *Lacton des α-Oxybenzyltricarbonsäureimids*, $C_{17}H_{11}NO_4$, welches bei 239 bis 241° schmelzende, sechsseitige Täfelchen resp. Nadeln bildet und sich nicht mehr in Ammoniak, wohl aber in kaltem, fixem Alkali löst. Beim Kochen der alkalischen Lösung der Säure, $C_{17}H_{15}NO_6$, entweicht Ammoniak und es entsteht das *Alkalisalz der α-Oxy-*

*dibenzyltricarbonsäure*, aus welchem durch Salzsäure nicht diese Säure selbst, sondern das um 1 Mol. Wasser ärmere *Lacton der α-Oxydibenzyltricarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_6$, in farblosen, mikroskopischen, kurzen, bei 204 bis 207° unter Schäumen schmelzenden Prismen erhalten wird. Aus diesem Lacton ein Salz der α-Oxydibenzyltricarbonsäure zu gewinnen, gelang nicht. Beim Erhitzen auf 220° zerfällt das Lacton der α-Oxydibenzyltricarbonsäure, $C_{17}H_{12}O_6$, in Kohlensäure und eine bei 198 bis 201° schmelzende, aus Eisessig in Nadeln krystallisirende *Säure*, $C_{16}H_{12}O_4$, welche mit der von J. Wislicenus[1]) bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids erhaltenen Hydrodiphtallactonsäure identisch ist und auch mit dem von J. Ephraim[2]) synthetisch dargestellten Lacton der Toluylenhydrat-o-dicarbonsäure völlig übereinstimmt. Die *Hydrodiphtallactonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$, welche nach den Angaben von Hasselbach[3]) beim Erhitzen mit Cyankalium auf ca. 215° in *Stilben-o-dicarbonsäure* übergeführt wird, erleidet die gleiche Umwandlung auch beim einstündigen Erhitzen des Verdampfungsrückstandes ihrer Lösung in überschüssiger Kalilauge auf 280°. Im Hinblick auf die oben erwähnte freiwillige Oxydation des Dibenzyl-(o-o$_1$-α)-tricarbonsäureimids, $C_{18}H_{13}NO_4$, beim Stehen seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft, wurden analoge Versuche mit dem Homophtalimid und dem α-Benzylhomophtalimid angestellt. Beim dreitägigen Stehen einer Lösung von Homophtalimid (2,7 g) in Wasser (20 ccm) und Normalkalilauge (20 ccm) in einer flachen Schale an der Luft, war zwar die Bildung eines Oxydationsproductes nicht nachzuweisen, dagegen hatte sich das Imid unter Aufnahme von Wasser in die von Gabriel[4]) beschriebene *Homophtalaminsäure*, $COOH-C_6H_4-CH_2-CO-NH_2$, umgewandelt. Beim Stehen der Lösung des von Eichelbaum[5]) beschriebenen α-Benzylhomophtalimids (7 g) in Wasser (20 ccm) und 33proc. Kalilauge (5 ccm) an der Luft erhält man das Kaliumsalz einer *α-Oxydibenzyl-(α-o)-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_5K_2$, in durchsichtigen, farblosen Blättchen, aus welchem auf Zusatz von Salzsäure zu seiner wässerigen Lösung die freie *Säure*, $C_{16}H_{14}O_5$, ausfällt, welche aus Benzol in wasserklaren, kleinen, bei 130 bis 133° schmelzenden, in Alkohol, Essigäther, Chloroform und heifsem Benzol leicht löslichen Stäbchen krystallisirt und beim Erhitzen auf 180° glatt in Kohlensäure,

[1]) Ber. 17, 2181; JB. f. 1884, S. 1228. — [2]) Ber. 24, 2825; JB. f. 1891, S. 1532 ff. — [3]) Ann. Chem. 243, 253; JB. f. 1887, S. 2139 ff. — [4]) Ber. 20, 1204; JB. f. 1887, S. 2038 ff. — [5]) Ber. 21, 2681; JB. f. 1888, S. 2001 ff.

Wasser und in das *Lacton* der früher von Gabriel[1]) beschriebenen $\alpha$-Toluylenhydrat-o-carbonsäure, d. i. in *α-Benzylphtalid*, $C_{15}H_{12}O_2$, zerfällt. Das $\alpha$-Benzylphtalid krystallisirt am besten aus Ligroin in langen, glasglänzenden, bei 60 bis 61° schmelzenden Nadeln und wird auch, neben Kaliumcarbonat, beim Erhitzen des oben erwähnten Kaliumsalzes des $\alpha$-Oxydibenzyl-($\alpha$-o)-dicarbonsäure auf 212° erhalten. Beim einstündigen Erhitzen seiner bei 150° eingetrockneten Lösung in Kalilauge auf 212° geht das $\alpha$-Benzylphtalid in das Kaliumsalz der Stilben-o-carbonsäure über, aus welchem durch Zersetzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure die *Stilben-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_2$, abgeschieden wird, welche aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, bei 158 bis 160° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich leicht in Ammoniak, Alkohol und Chloroform löst, mit dem $\alpha$-Benzylphtalid isomer ist und in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam leicht zu der von Gabriel[2]) schon früher beschriebenen, bei 129 bis 132° schmelzenden *Dibenzyl-o-carbonsäure*, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4COOH$, reducirt wird. *Wt.*

J. Volhard. Synthese und Constitution der Vulpinsäure[3]). — Die *Vulpinsäure*, welcher die Fuchsflechte, Lichen vulpinus L. oder Evernia vulpina, ihre gelbliche Farbe und ihre giftige Wirkung verdankt, und welche in letzter Zeit von Zopf auch in mehreren Krustenflechten, so in Cyphelium chrysocephalum, Calycium chlorinum (Ach.) und in Calycium Stenhamari aufgefunden ist, ist schon früher von Spiegel[4]) als der saure Methyläther einer zweibasischen, von ihm Pulvinsäure genannten Säure erkannt. Volhard gelang es, die Vulpinsäure synthetisch darzustellen, indem er Benzylcyanür durch Behandeln mit Oxalester in Oxalylbisphenylcyanür überführte, welches beim Verseifen in ein Anhydrid der Oxalylbisphenylessigsäure oder Diphenylketipinsäure überging, das sich als vollständig identisch mit der Pulvinsäure erwies. Was nun die Constitution der Vulpinsäure anlangt, so ergiebt diese Synthese nur so viel, dafs die Pulvinsäure als ein Anhydrid der Oxalylbisphenylessigsäure oder Diphenylketipinsäure angesehen werden mufs. In welcher Weise man sich aber die Abspaltung des einen Moleküls Wasser aus dieser Diketonsäure zu denken hat, bleibt noch festzustellen. Nach ihrem Gesammtverhalten scheint die Pulvinsäure eher als Lactoncarbonsäure auf-

---

[1]) Ber. 11, 1021; 18, 3480; JB. f. 1878, S. 325; f. 1885, S. 975. — [2]) Ber. 18, 2443; JB. f. 1885, S. 1497. — [3]) Ann. Chem. 282, 1—21. — [4]) Daselbst 219, 1; JB. f. 1883, S. 1233.

zufassen zu sein, als wenn man ihr die Structur einer Glycidsäure zuschreibt. Zur Darstellung des *Dinitrils der Diphenylketipinsäure oder Oxalylbisbenzylcyanürs*, $C_{18}H_{12}O_2N$, werden 23 g Natrium in 250 g absoluten Alkohol eingetragen, nach dem Erkalten 73 g Oxaläther zugegeben, und die noch warme Flüssigkeit mit 120 g Benzylcyanür versetzt. Das sich ausscheidende Natriumsalz des Oxalylbisbenzylcyanürs wurde durch Essigsäure zersetzt und das *Oxalylbisbenzylcyanür* schliefslich aus Amylalkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in olivengrün glänzenden Schüppchen. Aus Nitrobenzol oder einem Gemisch von Nitrobenzol und Eisessig gewinnt man es als gelbbraunes, glänzendes Pulver. Es ist in Wasser und den leichtflüchtigen Lösungsmitteln nur sehr wenig, in Amylalkohol und Eisessig etwas mehr, in Anilin und Nitrobenzol in der Wärme sehr leicht löslich, fängt bei 250° an sich dunkler zu färben und schmilzt unter Gasentwickelung und Schwärzung bei 270°. Durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit der dreifachen Menge 60proc. Schwefelsäure wird es zu dem von Spiegel (s. o.) beschriebenen *Pulvinsäuredilacton*, $C_{18}H_{10}O_4$, verseift, welches aus Eisessig in glänzenden, durchsichtigen, gelben Nadeln krystallisirt, bei 220 bis 221° schmilzt und sich nicht in Wasser oder wässerigen Alkalien, wenig in kochendem Benzol, etwas reichlicher in siedendem Toluol oder Chloroform, am besten in siedendem Eisessig löst. Neben demselben erhält man noch eine geringe Menge *eines Lactons der Dibenzyloxalylmonocarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_3$, welches aus Eisessig in kleinen, undurchsichtigen, kugelig vereinigten Nadeln von schwachgelber Farbe krystallisirt, bei 231 bis 233° schmilzt und von Sodalösung in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen gelöst wird. Die aus der Lösung des Pulvinsäuredilactons in einer Lösung von Kali in Methylalkohol auf Zusatz von Säuren sich abscheidende *Vulpinsäure*, $C_{19}H_{14}O_5$, erwies sich in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als völlig übereinstimmend mit der Vulpinsäure aus Evernia vulpina. Sie krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättchen und Nadeln von schön gelber Farbe und schmilzt bei 146 bis 148°. Das *Piperidinsalz der Vulpinsäure*, $C_{24}H_{25}O_5N$, bildet lange, gelbe, dünne, bei 139 bis 142° schmelzende Nadeln. Die durch Erhitzen der Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetylvulpinsäure* krystallisirt aus Weingeist in farblosen, glänzenden, bei 153 bis 155° schmelzenden Nadeln. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali wird das Pulvinsäuredilacton in den *sauren Aethyläther der Pulvinsäure*, *die Aethylpulvinsäure*, übergeführt, welche canariengelbe, mikroskopische, durchsichtige, bei

125 bis 127° schmelzende, sechsseitige Blättchen und Prismen darstellt. Durch Verseifen der Vulpinsäure mit Kalkmilch oder durch Verseifen des Pulvinsäuredilactons mit einer Mischung von Aceton und Kalilauge und Zersetzen der so erhaltenen Salzlösungen mit Salzsäure gewinnt man die *Pulvinsäure*, $C_{18}H_{12}O_5$ in gelben Flocken, welche nach kurzer Zeit zu festen, krystallinischen, orangegelben Bröckchen erstarren. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Pulvinsäure gegen Alkohol. Mit wenig Alkohol angerieben, geht sie leicht in Lösung, nach einigen Augenblicken scheidet diese Lösung die Säure in Verbindung mit Alkohol als gelbes Krystallpulver wieder ab. In heifsem Alkohol ist die Pulvinsäure sehr leicht löslich und krystallisirt daraus mit Krystallalkohol in glänzenden, durchsichtigen Prismen. Nach Messungen von O. Lüdecke gehören die gelbrothen Krystalle der Pulvinsäure dem rhombischen Systeme an und erscheinen holoëdrisch ausgebildet. Das Axenverhältnifs ist $a:b:c = 0{,}5835 : 1 : 0{,}4337$. Beobachtete Flächen sind: das Brachypinakoid $a = \infty P \infty$ (100), das Makropinakoid $b = \infty \breve{P} \infty$ (010), die Pyramide $o = P$ (111) und die Makropyramide $p = {}^8/_5 \bar{P} {}^8/_5$ (855); gemessene Winkel: $o:o = (111):(1\bar{1}1) = 38^0\ 22{,}5'$; $o:o = (1\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}1) = 38^0\ 23{,}5'$; $o:o = (111):(\bar{1}11) = 38^0\ 12{,}3'$; $o:a = (111):(100) = 70^0\ 31'$; $o:a = (\bar{1}11):(100) = 70^0\ 41'$; $o:o = (1\bar{1}1):(111) = 68^0\ 35'$; $o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}11) = 68^0\ 55'$; $o:o = (1\bar{1}1):(111) = 68^0\ 15'$; $o:b = (111):(010) = 55^0\ 41'$; $o:b = (\bar{1}1\bar{1}):(010) = 55^0\ 52'$; $o:b = (\bar{1}1\bar{1}):(010) = 55^0\ 56'$; $o:b = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(010) = 55^0\ 22'$; $o:p = (111):(855) = 32^0\ 11'$; $a:p = (100):(855) = 18^0\ 33'$. Die Krystalle sind gewöhnlich nach $b = \infty \breve{P} \infty$ (010) tafelig ausgebildet; die Spaltbarkeit ist nach den beiden Pinakoiden vollkommen. Die Ebene der optischen Axen ist die Basis *OP*. Die getrocknete Pulvinsäure schmilzt unter Gasentwickelung bei 215 bis 216°. Die Pulvinsäure ist eine starke zweibasische Säure; durch Essigsäure wird sie aus ihren Salzlösungen nicht ausgeschieden. Alkalien und alkalische Erden neutralisirt sie so vollständig, dafs man sie mit Barytwasser und Phenolphtaleïn titriren kann. Von Salzen der Pulvinsäure ist *das saure Silbersalz* schon von Spiegel (s. o.) beschrieben. Das *neutrale Silbersalz*, $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 . H_2O$, enthält ganz gegen die Gepflogenheit der Silbersalze 1 Mol. Krystallwasser. Das *Baryumsalz*, $C_{18}H_{10}O_5Ba . 4H_2O$, krystallisirt in hochgelben, glänzenden Nadeln. Das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{10}O_5Ca . H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln. Seine Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen dicken, gelben,

anscheinend krystallinischen Niederschlag, mit Bleinitratlösung einen ähnlichen, krystallinischen Niederschlag, mit Kupferchloridlösung eine grünliche, amorphe Fällung, mit Cadmiumnitratlösung einen gelben, deutlich krystallinischen, im Ueberschufs der Cadmiumnitratlösung löslichen Niederschlag, mit Magnesiumchloridlösung keine Fällung und mit Zinkchloridlösung nach einiger Zeit eine geringe Fällung. Bei der Reduction der Pulvinsäure mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Aetznatron und ebenso bei der Reduction des Pulvinsäuredilactons mit Zinkstaub und Natronlauge oder auch durch Natriumamalgam und Kohlensäure entsteht, wie auch schon Spiegel (s. o.) gefunden, die bei 134 bis 135° schmelzende *Dihydrocornicularsäure*. Beim Versetzen der mit Chloroform angeriebenen Pulvinsäure mit Brom erhält man die *Monobrompulvinsäure*, $C_{18}H_{11}O_6Br$, in dünnen, strahlig gruppirten, bei 208 bis 209° unter Gasentwickelung schmelzenden Täfelchen. Das *Baryumsalz*, $C_{18}H_9BrO_6Ba . 2H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung fein krystallinisch aus. Das aus der mit Natriumcarbonat neutralisirten Lösung der Säure mit Zinkvitriol gefällte *Zinksalz* läfst sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren. *Wt.*

Rud. Schenck. Ueber Pulvinaminsäuren und Pulvinsäureester [1]). — Verfasser erhielt die früher schon von Spiegel [2]) dargestellte *Pulvinaminsäure*, $C_{18}H_{13}NO_4$, durch Kochen des mit Alkohol befeuchteten Pulvinsäuredilactons mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak. Sie krystallisirt aus Eisessig in schönen, gelben, monoklinen, in Aceton aufserordentlich leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwerer, in Wasser nicht löslichen Täfelchen. In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter Kohlensäureentwickelung; durch Kohlensäure, Essigsäure und Mineralsäuren wird sie aus ihren Salzen ausgefällt. In alkalischer Lösung oxydirt sich die Pulvinaminsäure beim Stehen an der Luft unter Entwickelung eines Geruchs nach Bittermandelöl. Bei 150° spaltet sie Ammoniak ab und geht theilweise in das Pulvinsäuredilacton über. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 226°. Beim Kochen mit starken Alkalien wird sie gespalten; sie ist eine einbasische Säure. Das *Ammoniumsalz*, $(C_{18}H_{12}NO_4)NH_4$, bildet hübsche, bei 218° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{12}NO_4K . 5H_2O$, krystallisirt in langen, dünnen, zu rosettenförmigen Drusen vereinigten Nadeln. Das *Zinksalz*, $(C_{18}H_{12}NO_4)_2Zn$, wurde als dicker,

[1]) Ann. Chem. **282**, 21—44. — [2]) Daselbst **219**, 14; JB. f. 1883, S. 1233.

flockiger, gelber Niederschlag, und das *Silbersalz*, $C_{18}H_{12}NO_4Ag \cdot H_2O$, als dicker, gelber, unlöslicher, am Licht sich sehr schnell zersetzender Niederschlag erhalten. Auch in das zweite Carboxyl der Pulvinsäure ein Amid einzuführen, gelang nicht. Die durch Kochen des Pulvinsäuredilactons (5 g) mit 10proc. Methylaminlösung (10 ccm) unter Zusatz von etwas Alkohol gewonnene *Pulvinmethylaminsäure*, $C_{19}H_{15}NO_4$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in quadratischen, bei 237° schmelzenden, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslichen Blättchen. Das *Natriumsalz* und *Kaliumsalz* bilden feine, in Wasser aufserordentlich leicht lösliche Nadeln. Das *Methylaminsalz*, $C_{20}H_{19}N_2O_4 \cdot H_2O$, stellt fast farblose, bei 214° schmelzende, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Prismen dar. Das *Baryumsalz* bildet einen fein krystallinischen, gelben Niederschlag. Die *Pulvinanilinsäure*, $C_{24}H_{17}NO_4$, durch Zusammenreiben von Pulvinsäureanhydrid (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) dargestellt, krystallisirt aus Eisessig oder Toluol in derben, bei 187 bis 188° schmelzenden, in Benzol, Toluol, Amylalkohol, Essigsäureanhydrid und Eisessig löslichen Krystallen. Das *Ammoniumsalz*, $C_{24}H_{20}N_2O_4$, stellt schöne, gelbe, bei 153° schmelzende Prismen dar. Das *Kaliumsalz*, $C_{24}H_{16}NO_4K \cdot 2H_2O$, krystallisirt in harten, gelben, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Drusen. Das *Zinksalz*, $(C_{24}H_{16}NO_4)_2Zn$, wurde nur als flockiger, beim Stehen krystallinisch werdender, beim Kochen mit Wasser sich zersetzender Niederschlag erhalten. Die durch Erhitzen von Pulvinsäureanhydrid (1 Mol.) mit $\alpha$-Naphtylamin (1 Mol.) in Alkohol- oder Toluollösung gewonnene *Pulvin-α-naphtylaminsäure*, $C_{28}H_{19}NO_4$, bildet flimmernde, rothgelbe, bei 211 bis 212° schmelzende, in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. Das *Ammoniumsalz*, $C_{28}H_{22}N_2O_4$, krystallisirt in feinen, gelben, bei 208° schmelzenden, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_{28}H_{18}NO_4)_2Ba$, in feinen, gelben Nädelchen. Die in gleicher Weise dargestellte *Pulvin-β-naphtylaminsäure*, $C_{28}H_{19}NO_4$, scheidet sich aus der Lösung in Toluol in Drusen von schönen, grofsen, rothgelben Krystallen aus und schmilzt bei 192°. Das *Ammoniumsalz*, $C_{28}H_{22}N_2O_4$, krystallisirt in kleinen, bei 177 bis 182° schmelzenden Prismen, das *Baryumsalz*, $(C_{28}H_{18}NO_4)_2Ba$, in Warzen, welche in Berührung mit Wasser zu einem fein krystallinischen Pulver zerfallen. Methylanilin und Diphenylamin reagiren mit Pulvinsäureanhydrid nicht. Die durch Kochen von Pulvinsäuredilacton mit einem Ueberschufs von Dimethylaminlösung erhaltene *Pulvindimethylaminsäure*, $C_{20}H_{17}NO_4$, verhält

sich ganz analog der Pulvinaminsäure und der Pulvinmethylaminsäure, sie entwickelt beim Kochen mit Alkalien Dimethylamin und zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwickelung. Sie bildet in Alkohol schwer, in Eisessig leichter lösliche, kleine, bei 211° schmelzende Prismen. Das *Dimethylaminsalz*, $C_{22}H_{24}N_2O_4.H_2O$, enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 210°. Die *Pulvinpiperidinsäure*, $C_{23}H_{21}NO_4$, durch Zusammenreiben des Pulvinsäuredilactons (10 g) mit Piperidin (6 g) und Zersetzen des so erhaltenen Piperidinsalzes mit Essigsäure gewonnen, erscheint als undeutlich krystallinischer, mit dunkelgelben Prismen durchsetzter, bei 162 bis 167° schmelzender, in Benzol, Toluol, Methylalkohol, Essigäther und Chloroform aufserordentlich leicht löslicher, in Aether und Petroläther unlöslicher Niederschlag. Das *Piperidinsalz*, $C_{28}H_{32}N_2O_4$, schmilzt bei 199 bis 220°. Das *Kaliumsalz*, $C_{23}H_{20}NO_4K.2H_2O$, krystallisirt in schönen, gelben Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{23}H_{20}NO_4)_2Ca$, ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Die *Pulvinhydroxamsäure*, $C_{18}H_{13}NO_5$, wird durch Erhitzen des Pulvinsäuredilactons (1 Mol.) mit Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und trockenem, essigsaurem Natrium (1 Mol.) in Eisessiglösung in flimmernden, quadratischen, bei 194° unter Kohlensäureabspaltung schmelzenden, in Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform und Aether schwerer, in Petroläther und Wasser nicht löslichen Blättchen erhalten. Sie reagirt sauer und löst sich unter Kohlensäureentwickelung in kohlensauren Alkalien. Beim Erhitzen mit Salzsäure und starken Alkalien spaltet sie Hydroxylamin ab. An der Luft oxydirt sie sich in alkalischer Lösung sehr rasch, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Das *Natriumsalz* krystallisirt in feinen, in Alkohol und warmem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwerer löslichen Nadeln, das *Anilinsalz*, $C_{24}H_{20}N_2O_5$, in schillernden, rechteckigen, bei 163 bis 164° schmelzenden, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Blättchen. Die *Pulvinphenylhydrazinsäure*, $C_{24}H_{18}N_2O_4$, durch Zusammenreiben gleicher Gewichtsteile Phenylhydrazin und Pulvinsäuredilacton dargestellt, bildet gelbe, bei 201 bis 202° schmelzende Prismen; sie reagirt kaum sauer, löst sich aber unter Kohlensäureentwickelung in kohlensauren Alkalien. Das *Phenylhydrazinsalz*, $C_{30}H_{16}N_4O_4$, krystallisirt in hellgelben, bei 170° unter Gasentwickelung schmelzenden Nadeln, das *Ammoniumsalz*, $C_{24}H_{21}N_2O_4$, in hellgelben, feinen, bei 187 bis 188° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln, das *Calciumsalz*, $(C_{24}H_{17}N_2O_4)_2Ca$, in gelben, in Wasser unlöslichen Prismen. Beim Erhitzen von Pulvinsäuredilacton mit Phenylhydrazin im Ueber-

schufs erhält man neben geringen Mengen des bei 210° schmelzenden Oxalsäurephenylhydrazides ein in Alkohol lösliches braunes Harz, aus dessen alkoholischer Lösung durch Wasser und verdünnte Essigsäure ein flockiger, gelber, in Toluol, Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aceton aufserordentlich leicht löslichen, bei 132° unter Gasentwickelung schmelzender Körper gefällt wird. Von den Pulvinsäureestern krystallisirt der schon von Spiegel (s. o.) beschriebene neutrale *Pulvinsäure-Dimethyläther (vulpinsaures Methyl)* in kleinen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Die *Piperidinverbindung* desselben, $C_{30}H_{40}N_2O_6$, schmilzt bei 147 bis 148°. Der *Vulpinsäure-Aethyläther* (*methylpulvinsaures Aethyl*), $C_{21}H_{18}O_5$, wird aus Alkohol in dünnen, rhombischen Blättchen, aus Aether oder Essigäther in derberen, anscheinend rhombischen Kryställchen erhalten und schmilzt bei 138 bis 139°. Die *Piperidinverbindung*, $C_{51}H_{42}N_2O_6$, bildet kleine, farblose, bei 152 bis 153° schmelzende Prismen. Der isomere *Aethylpulvinsäure-Methyläther*, $C_{21}H_{18}O_5$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Eisessig in derben, grofsen Prismen und schmilzt bei 150 bis 151°. Die *Piperidinverbindung* desselben schmilzt bei 151°. Der *Vulpinsäure-Propyläther (methylpulvinsaures n-Propyl)*, $C_{22}H_{20}O_5$, wird in unscheinbaren, kleinen, bei 95 bis 96° schmelzenden Blättchen erhalten. Seine *Piperidinverbindung* bildet prismatische, bei 149° schmelzende Krystalle. Die aus dem Pulvinsäuredilacton mit Kali in propylalkoholischer Lösung gewonnene *Propylpulvinsäure* schmilzt bei 134° und der aus ihr dargestellte *n-Propylpulvinsäure-Methyläther*, $C_{22}H_{20}O_5$, bildet schöne, bei 121 bis 122° schmelzende Nadeln. Seine *Piperidinverbindung* krystallisirt in hübschen, bei 126° schmelzenden Prismen. Der neutrale Pulvinsäure-Dimethyläther spaltet sich beim Erhitzen mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak nach der Gleichung: $C_{18}H_{10}O_3(OCH_3)_2 + H_2O + 2NH_3 = C_{10}H_8N_2O_2 + C_8H_8O_2 + 2CH_3OH$ in einen *Körper*, $C_{10}H_8N_2O_2$, Phenylessigsäure und Methylalkohol. Dieser gelbe *Körper*, $C_{10}H_8N_2O_2$, krystallisirt aus Eisessig in prachtvollen, goldbronzefarbigen, bei 247,5° schmelzenden, in Aethyl- und Amylalkohol schwer, in Wasser spurenweise löslichen Blättchen und liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine mit der von Erlenmeyer jun.[1]) beschriebenen *Cyanphenylbrenztraubensäure* identische, bei 216° schmelzende Säure. *Wt.*

J. Volhard und F. Henke. Ueber die Derivate des Diphenylketipinsäuredinitrils oder Oxalylbisbenzylcyanürs[2]). — Das

[1]) Ann. Chem. **271**, 175; JB. f. 1892, S. 1983. — [2]) Ann. Chem. **282**, 45—84.

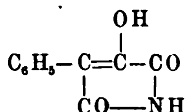
von Volhard[1]) bei der Untersuchung der Vulpinsäure schon beschriebene *Diphenylketipinsäuredinitril (Oxalylbisbenzylcyanür)* wird durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte zu dem *Amidnitril*, $C_{18}H_{14}N_2O_3 . C_2H_6O$, verseift, welches aus Alkohol in hellgelben, 1 Mol. Krystallalkohol enthaltenden, bei 199 bis 200° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es löst sich in der Kälte in concentrirter Kalilauge, beim Kochen damit entwickelt es Ammoniak. Beim Kochen mit Sodalösung zersetzt sich das Amidnitril unter Bildung von Benzylcyanür und dem Natriumsalze der weiter unten beschriebenen, bei 216 bis 218° schmelzenden isomeren Cyanphenylbrenztraubensäure nach der Gleichung: $C_{18}H_{14}N_2O_3 = C_8H_7N + C_{10}H_7NO_3$. Läfst man die concentrirte Schwefelsäure nicht in der Kälte, sondern bei Wasserbadtemperatur auf das Dinitril einwirken, so erhält man *Diphenylketipinamidnitrilsulfosäure*, $C_{18}H_{13}N_2O_3{-}SO_3H$, in äufserst feinen, flachen, leuchtend gelben, bei 270° sich dunkel färbenden, aber auch bei 300° sich sonst nicht verändernden Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{13}N_2O_3{-}SO_3Na . 2H_2O$, bildet hellgelbe Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_{13}N_2O_3{-}SO_3)_2Ba . 3H_2O$, derbe, kleine, vielfach strahlenförmig vereinigte Prismen von dunkel schwefelgelber Farbe. Auch diese Sulfosäure zerfällt beim Erhitzen mit Soda oder Ammoniak unter Bildung der schon erwähnten isomeren Cyanphenylbrenztraubensäure. Beim Kochen mit Salzsäure geht sowohl das Dinitril als auch das Amidnitril in die zuerst von Spiegel[2]) beschriebene und von Schenck[3]) näher untersuchte *Pulvinaminsäure* über, welche bei 225 bis 227° schmilzt. Der *Methyläther*, $C_{19}H_{15}NO_4$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in fast farblosen, compacten, bei 216 bis 217° schmelzenden Krystallen. Aus dem Ester durch Verseifung eine der Vulpinsäure isomere Säure zu gewinnen, welche das Methyl nicht an den Carboxylrest, sondern als Methoxyl an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden enthielte, gelang nicht. Von den Salzen des Diphenylketipinsäuredinitrils wurde das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{12}N_2O_2K_2 . 2C_2H_6O$, durch Anreiben des Dinitrils (5 g) mit absolutem Alkohol (100 ccm) und Versetzen mit einer Lösung von Kali (5 g) in Alkohol (50 ccm) in farblosen, anscheinend rhombischen, 2 Mol. Krystallalkohol enthaltenden, langsam verwitternden Blättchen erhalten. Das analog

---

[1]) Ann. Chem. 282, 1; siehe die beiden vorangehenden Referate. — [2]) Ann. Chem. 219, 14; JB. f. 1883, S. 1233. — [3]) Ann. Chem. 282, 21; siehe diesen JB., S. 1592.

dargestellte *Natriumsalz* bildet undeutlich krystallinische Krusten und verhält sich wie das Kaliumsalz. Mit rauchender Salzsäure verbindet sich das Dinitril zu einer *Chlorwasserstoff enthaltenden Verbindung*, welche mikroskopische, durchsichtige, sehr lichtgelbe, rechtwinkelige, bei 130⁰ sich dunkler färbende und bei 266⁰ unter Schwärzung und lebhafter Gasentwickelung schmelzende Täfelchen darstellt. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Dinitril zwei Acetate, von denen das *Diphenylketipinsäuredinitrildiacetat*, $C_{22}H_{16}N_2O_4$, durch zehn Minuten langes Kochen des Dinitrils mit dem achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid in graugrünen, bei 177 bis 179⁰ schmelzenden, in Wasser und Sodalösung unlöslichen Nadeln erhalten wird. Beim Kochen mit Eisessig verwandelt es sich in das Monoacetat. Mit 1 Mol. Krystallalkohol krystallisirt das Diacetat, $C_{18}H_{10}N_2O_2(COCH_3)_2 . C_2H_6O$, in farblosen, bei 191 bis 191,5⁰ schmelzenden Nadeln oder Prismen. Ebenso wie mit Aethylalkohol krystallisirt es auch mit Methyl- und Amylalkohol. Die Verbindung mit Methylalkohol schmilzt bei 196⁰ und bildet mikroskopische, sechsseitige Täfelchen, die Verbindung mit Amylalkohol krystallisirt in sehr feinen, wenig gefärbten Nädelchen. Das *Diphenylketipinsäuredinitrilmonoacetat*, $C_{20}H_{14}N_2O_3$, durch halbstündiges Kochen einer Lösung des Dinitrils in Essigsäureanhydrid mit Eisessig (Dreiviertel vom Gewicht des angewendeten Anhydrids) dargestellt, bildet gelbrothe, glänzende, in Wasser unlösliche, in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln schwer lösliche, bei 208 bis 209,5⁰ schmelzende Nadeln. Das *Natriumsalz des Monoacetats*, $C_{20}H_{13}N_2O_3Na . 3 H_2O$, krystallisirt in scharlachrothen Nadeln. Das *Silbersalz* ist ein anscheinend nicht krystallinischer, rother, in Wasser ganz unlöslicher, wasserfreier Niederschlag. Der *Methyläther*, $C_{21}H_{16}N_2O_3$, bildet glänzende, gelbe, bei 229 bis 231⁰ schmelzende Nadeln. Beim zweistündigen Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100⁰ zerfällt das Monoacetat in Benzylcyanid, Phenylacetamid, Oxalsäure und Oxaminsäure. Beim Behandeln mit Acetylchlorid liefert das Dinitril neben dem Monoacetat noch einen in feinen, canariengelben Nadeln krystallisirenden, bei 141 bis 142⁰ schmelzenden *Körper*, $C_{20}H_{15}NO_4$, welcher das Monoacetat des Lactons des halbverseiften Dinitrils darstellt. Die analoge *Benzoylverbindung*, $C_{25}H_{15}O_4N$, erhält man beim Kochen des Dinitrils mit Benzoylchlorid in sehr zarten, langen und sehr schwach gelb gefärbten, bei 168 bis 168,5⁰ schmelzenden, in Wasser ganz unlöslichen Nadeln. Die beim Kochen des Dinitrils (30 g) mit Phosphoroxychlorid entstehende *Verbindung*, $C_{18}H_{10}NO_2Cl$, krystallisirt aus Eisessig in graugrünen,

langen, bei 161 bis 162° schmelzenden, in Wasser und Alkalien unlöslichen Nadeln. Die Verbindung giebt ein *Kaliumsalz* und ein in zu Doppelbüschen vereinigten Nadeln krystallisirendes *Barymsalz*, $(C_{18}H_{11}O_3ClN)_2Ba . 10 H_2O$. Durch einstündiges Erhitzen mit frisch geschmolzenem Natriumacetat (3 g) und absolutem Alkohol (50 ccm) wird diese Chlorverbindung (5 g) in den *Körper* $C_{18}H_{11}NO_3$ übergeführt, der aus verdünntem Alkohol in langen, verfilzten, rothgelben, bei 193 bis 194° schmelzenden und Wolle leuchtend gelb färbenden Nadeln krystallisirt und beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Dinitril entstehende, bei 141 bis 142° schmelzende acetylirte Lacton übergeht. Durch concentrirtes wässeriges Ammoniak wird das Dinitril bei 100° in 2 Mol. Benzylcyanür und Oxalsäure gespalten, durch alkoholisches Ammoniak schon in der Kälte in Benzylcyanür und Oxamid und mit Anilin in Benzylcyanür und Oxanilid zerlegt. Wird das Dinitril aber bei 100° mit verdünntem Ammoniak behandelt, so zerfällt es nur zum kleineren Theile in Oxamid und Benzylcyanür, in der Hauptsache wird es in einen leuchtend rothen Körper, $C_{10}H_8N_2O_2$, von der Zusammensetzung des Cyanphenylbenztraubensäureamids übergeführt, welcher *Isocyanphenylbrenztraubensäureamid* benannt wird und beim Verseifen eine *gelbe Säure*, $C_{10}H_7NO_3$, von der Zusammensetzung der von E. Erlenmeyer jun.[1] aus dem Cyanphenylbrenztraubensäureester gewonnenen Säure giebt. Diese mit der Cyanphenylbrenztraubensäure isomere Säure, $C_{10}H_7NO_3$, ist als *Phenylhydroxymaleïnimid*,



aufzufassen. Das *Isocyanphenylbrenztraubensäureamid*, $C_{10}H_8N_2O_2$, krystallisirt in prachtvollen rothen Nadeln und wird von Wasser, Alkohol und den übrigen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen. In Sodalösung ist es löslich, leichter noch in Aetznatron, wird aber schon durch Kohlensäure aus diesen Lösungen wieder vollständig ausgeschieden. Bei 280° zeigt es noch keinen Beginn von Sintern oder Schmelzen. Durch Lösen in verdünntem, wässerigem Ammoniak in der Kälte und Behandeln der Lösung mit Chlorbaryum wird es in das einen rothen, krystallinischen Niederschlag darstellende *Barymsalz*, $(C_{10}H_7N_2O_2)_2Ba . H_2O$, übergeführt. Das *Natriumsalz* bildet ebenfalls einen rothen,

[1]) Ann. Chem. 271, 172; JB. f. 1892, S. 1983.

krystallinischen Niederschlag. Die mit Chlorcalcium versetzte Lösung des Amids in verdünntem, wässerigem Ammoniak zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von oxalsaurem Kalk. Benzylcyanür wird bei dieser Zersetzung nicht gebildet. Auch beim Erhitzen des Amids mit verdünntem Ammoniakwasser im geschlossenen Rohre auf 100° wurden als Spaltungsproducte nur Phenylacetamid und Oxalsäure, aber kein Benzylcyanür erhalten. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das rothe Amid in ein *Nitroderivat*, $C_{10}H_7N_3O_4$, übergeführt, welches aus absolutem Alkohol in langen, durchsichtigen, gelben, bei 246° unter lebhafter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol sehr schwer, in Eisessig leichter löslichen Tafeln krystallisirt. Dieser Nitrokörper färbt sich am Lichte allmählich dunkler, giebt die Liebermann'sche Reaction nicht, löst sich in der Hitze in stark verdünnter Salzsäure, krystallisirt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus und zersetzt sich beim Lösen in Kalkwasser unter Abscheidung von oxalsaurem Kalk. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das rothe Amid sehr leicht in das *Phenylhydroxymaleïnimid*, $C_{10}H_7NO_3$, übergeführt, das die gleiche Zusammensetzung hat wie die Phenylcyanbrenztraubensäure. Das *Phenylhydroxymaleïnimid* krystallisirt in glänzenden, hell citronengelben, bei 216 bis 218° schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Weingeist leicht löslichen Schuppen. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid moosgrün. Die wässerige Lösung reagirt sauer und zersetzt Calcium- und Baryumcarbonat unter Aufbrausen in der Kälte. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6NO_3Na.3H_2O$, bildet leuchtend rothe, durchsichtige Prismen, das *Kaliumsalz* etwas heller gefärbte, spitze Nadeln, das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca.6H_2O$, purpurrothe Prismen, das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba.H_2O$, zu Warzen vereinigte, lange Nadeln von dunklem Purpurroth, das *Bleisalz*, $(C_{10}H_6NO_3)_2Pb.H_2O$, ein zinnoberrothes, hartes, körniges Pulver, das *Silbersalz* ein gelbes, sehr elektrisches Pulver, das *Quecksilberoxydsalz* einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der *Aethyläther*, $C_{12}H_{11}NO_3$, lange, glänzende, bei 128 bis 130° schmelzende Nadeln von lichtgelber Farbe mit grünlichem, an Uransalze erinnerndem Schiller. Die alkoholische Lösung des Aethyläthers wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Der Aethyläther des Phenylhydroxymaleïnimids hat die gleiche Zusammensetzung wie der von E. Erlenmeyer jun.[1]) durch Condensation von Oxaläther mit Benzylcyanür gewonnene Phenylcyanbrenz-

[1]) Ann. Chem. **271**, 172; JB. f. 1892, S. 1983.

traubensäure-Aethyläther, ist aber trotzdem von jenem verschieden, was um so merkwürdiger ist, als die aus dem Phenylcyanbrenztraubensäure-Aethyläther erhaltene Phenylcyanbrenztraubensäure sich identisch erwies mit dem aus dem rothen Amid entstehenden Phenylhydroxymaleïnimid. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geben das Phenylhydroxymaleïnimid und die Erlenmeyer'sche Phenylcyanbrenztraubensäure das gleiche *Phenylacetoxymaleïnimid*, $C_{10}H_6N_2O_2 . OC_2H_3O$, welches aus 50proc. Weingeist in fast weifsen, langen, bei 134 bis 135° schmelzenden, in Sodalösung nicht löslichen Nadeln krystallisirt. Das aus dem gelben Aethyläther des Phenylhydroxymaleïnimids durch Behandeln mit Benzoylchlorid gewonnene *Phenyläthoxymaleïnsäurebenzoylimid*, $C_{19}H_{15}NO_4$, krystallisirt in schwach gelblichen, bei 105 bis 106° schmelzenden Nadeln mit schwach grünlichem Schiller. Die in gleicher Weise aus dem farblosen Erlenmeyer'schen Phenylcyanbrenztraubensäureester dargestellte *isomere Benzoylverbindung*, $C_{13}O_{15}NO_4$, bildet farblose, lange, bei 102 bis 103° schmelzende Säulen. Beim Behandeln mit Ammoniak wird der gelbe Aethyläther des Phenylhydroxymaleïnimids nicht in das rothe Amid zurückverwandelt, er liefert vielmehr ein davon verschiedenes, gelbgefärbtes Amid das *Phenylamidomaleïnimid*, $C_{10}H_8N_2O_2$, welches, aus Eisessig krystallisirt, in goldgelben, glänzenden, dünnen, bei 248 bis 249° schmelzenden Tafeln erhalten wird. Dieses Phenylamidomaleïnimid entsteht auch beim Erhitzen der durch Behandeln des Dinitrils mit Phosphoroxychlorid erhaltenen Chlorverbindung mit verdünntem alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° und wurde von Schenck [1]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Pulvinsäure-Dimethyläther erhalten. Aehnlich wie gegen Ammoniak verhält sich der gelbe Aethyläther des Phenylhydroxymaleïnimids auch gegen Piperidin, indem er damit ein orangefarbene, bei 155 bis 156,5° schmelzende Nadeln darstellendes *Piperidid*, $C_{15}H_{16}N_2O_2$, liefert. Aus der Lösung des gelben Aethyläthers des Phenylhydroxymaleïnsäureimids in kohlensaurem Natrium fällt Salzsäure das *Phenyläthoxymaleïnsäureanhydrid*, $C_{12}H_{10}O_4$, in prismatischen, bei 97 bis 98° schmelzenden Nadeln aus, das als das Anhydrid der zweibasischen Säure, $C_{12}H_{12}O_5$, anzusehen ist. Das aus dem Anhydrid durch Kochen mit Soda gewonnene *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_5Na_2$, stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar; das *Ammoniumsalz*, $C_{12}H_{10}O_5(NH_4)_2$, bildet farblose, durchsichtige, bei 144 bis 146° schmelzende, rhombische

[1]) Ann. Chem. 282, 21; siehe diesen JB., S. 1595.

Tafeln; das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_5Ba.H_2O$, enthält 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 165° liefert das Anhydrid der Phenyläthoxymaleïnsäure Aethyljodür und *Phenylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, in Gestalt eines weifsen, bei 160 bis 161° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Aceton sehr leicht, in Petroläther nicht löslichen Krystallpulvers. *Wt.*

L. Knorr und M. Scheidt. Notiz über das Verhalten des Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Erhitzen[1]). — Beim Erhitzen auf 270 bis 290° spaltet sich der Dibenzoylbernsteinsäureester, $C_{22}H_{22}O_6$, in Alkohol und einen Körper, $C_{18}H_{10}O_4$, welcher aus Acetessigester in gelben Nadeln vom Schmelzp. 288 bis 289° krystallisirt. Der Körper ist wahrscheinlich ein chinonartiges Derivat eines noch unbekannten Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{14}$; er ist sehr beständig, sublimirt unzersetzt, ist unlöslich oder sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Die Mutterlauge des Chinons gab mit Eisessig und Phenylhydrazin das Bisdiphenylpyrazolon $C_{30}H_{22}O_2N_4$. Der Dibenzoylbernsteinsäureester läfst sich durch Erwärmen mit 3 proc. Natronlauge auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 170° oder mit Alkohol auf 250° glatt in das *Diphenacyl (Dibenzoyläthan)* überführen. *Min.*

E. Schunck und L. Marchlewski. Zur Kenntnifs der Carminsäure[2]). — *Reindarstellung der Carminsäure.* Fein gepulverte Cochenille wird mit Wasser ausgekocht und zu der filtrirten Lösung Bleizucker zugesetzt. Der Bleiniederschlag wird ausgeprefst und mit 98proc. Alkohol verrieben. Zu der Suspension setzt man tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu, wobei jeder Ueberschufs sorgfältig vermieden werden mufs. Sobald die violette Farbe beinahe verschwunden ist, wird von Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat langsam *bei möglichst niedriger Temperatur* abgedampft. Es hinterbleibt eine amorphe, glänzende Masse, welche pulverisirt und mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt wird, wobei sie sich zum gröfsten Theil löst. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit Aether, Benzol oder Chloroform versetzt, der abgeschiedene Niederschlag mit Benzol oder Chloroform gewaschen und langsam aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so rothe prismatische Kryställchen. Die krystallisirte Carminsäure ist in Wasser leicht löslich, schwierig in absolutem Alkohol,

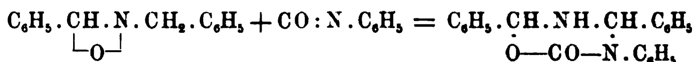
[1]) Ber. 27, 1167—1168. — [2]) Daselbst, S. 2979—2985.

sehr wenig in Aether und unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit Baryum- und Calciumhydrat braune Fällungen, die bei weiterem Zusatz dieser Hydroxyde violett werden, ein Umstand, der darauf hinweist, dafs die Carminsäure zwei Reihen von Verbindungen mit Basen bilden kann. Die Carminsäure zeigt keinen Schmelzpunkt. Den Befund Hlasiwetz' und Grabowski's über die vermeintliche Glykosidnatur der Carminsäure konnten die Verfasser nicht bestätigen. Setzt man zu einer wässerigen Lösung der Carminsäure etwas Thierkohle, so verschwindet die rothe Farbe der Lösung sofort, die Thierkohle schwillt enorm auf und die ganze Masse wird gelatinös und steif; bei Zusatz von Alkali schrumpft die Thierkohle unter Abgabe der Carminsäure auf ihr ursprüngliches Volumen zusammen. Das *Anilid der Carminsäure*, $C_{17}H_{19}O_6N$ oder $C_{17}H_{18}O_3N + 3H_2O$, entsteht beim Erwärmen der Carminsäure mit Anilin in alkoholischer Lösung und bildet rubinrothe Krystalle, die bei 189 bis 190° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton, und ist schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform. Bei der Spaltung des Anilids mit siedenden Alkalien erhält man Anilin und Carminsäure, nicht Oxycarminsäure. *Min.*

---

## Aldehyde.

E. Beckmann. Ueber die Reaction zwischen N-Aldoximäthern und Phenylisocyanat[1]. — Verfasser hat früher[2] in Gemeinschaft mit E. Fellrath gezeigt, dafs das Product aus je 1 Mol. N-Benzylbenzaldoxim und Phenylisocyanat nach der Gleichung:

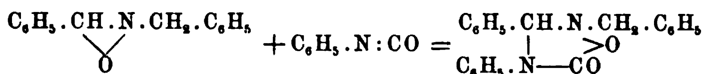


$$C_6H_5.CH.N.CH_2.C_6H_5 + CO:N.C_6H_5 = C_6H_5.CH.NH.CH.C_6H_5 \quad (O \text{ bridging } CH \text{ and } N;\ O—CO—N.C_6H_5)$$

entsteht. Nach dieser Formulirung läfst die untersuchte Verbindung keinen Rückschlufs darauf zu, ob das N-Atom in die Benzylgruppe des Stickstoffäthers eingreift oder sich mit dem Aldehydkohlenstoff vereinigt; in beiden Fällen würde die nämliche Verbindung resultiren. Zur Aufklärung hierüber sind Stickstoffäther in Untersuchung gezogen worden, welche einen substituirten Aldehydrest bezw. substituirtes Benzyl enthalten. Dabei hat sich ergeben, dafs

[1] Ber. 27, 1957—1959. — [2] Ber. 23, 1683; Ann. Chem. 273, 1; JB. f. 1890, S. 1421 ff.

Phenylisocyanat mit seinem N-Atom stets an das typische Aldehydkohlenstoffatom tritt und somit die Reaction wie folgt verläuft:



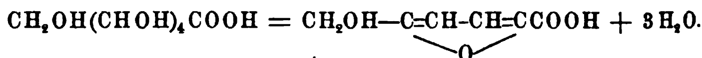
Untersucht wurden: *N-Benzylanisaldoxim*, $C_{15}H_{15}O_2N$, Nadeln vom Schmelzp. 128°; *N-Anisylbenzaldoxim*, $C_{15}H_{15}O_2N$, Nadeln vom Schmelzp. 125°; *N-Benzylcuminaldoxim*, $C_{17}H_{19}ON$, Nadeln vom Schmelzp. 156°; *N-Cumylbenzaldoxim*, $C_{17}H_{19}ON$, Nadeln vom Schmelzp. 139°. Alle addiren in obiger Weise je 1 Mol. Phenylisocyanat und führen vermittelst Natriumalkoholat unter Verlust von Kohlensäure zu Amidinen $X.C(:N.C_6H_5).NH.CH_2.Y$. *β-Benzylhydroxylamin*, $C_6H_5.CH_2.NH.OH$, welches für sich auf Phenylhydrazin in der Kälte nicht reagirt, bildet nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak mit dem genannten Agens sofort das Hydrazon. *Min.*

A. Werner. Ueber Dinitrophenyläther von Oximen [1]). — Verfasser stellte Dinitrophenyläther von Oximen von der Formel $XYC:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$ dar. o-p-Dinitrochlorbenzol reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den Alkalisalzen der Oxime unter Bildung schön krystallisirirender Dinitrophenyläther. Das aus Chlorbenzol dargestellte Chlordinitrobenzol bildet grofse Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff) vom Schmelzp. 49°. — *Dinitrophenyläther von Antibenzaldoxim*, $C_6H_5.CH:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, aus 1 Mol. Antibenzaldoxim und 1 Mol. Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung durch Zusatz von 1 Mol. Chlordinitrobenzol. Feine, rosettenartig gruppirte, gelb gefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 139 bis 140°. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol, unlöslich in Ligroin. — *Dinitrophenyläther von Anti-m-Nitrobenzaldoxim*, $(NO_2).C_6H_4.CH:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, krystallisirt aus Eisessig in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 188°. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin und kaltem Alkohol; leicht löslich in warmem Benzol. — *Dinitrophenyläther von Benzenylamidoxim*, $C_6H_5.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, bildet gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 181°. Unlöslich in Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol. — *Dinitrophenyläther von Acetoxim*, $(CH_3)_2.C:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. Lange, weifse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 90°. — *Dinitrophenyläther der Antiäthylbenzhydroximsäure*, $C_6H_5.C(OC_2H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, schmilzt bei 150 bis 152°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter beim Erwärmen; leicht löslich

[1]) Ber. 27, 1654—1657.

in Benzol. — *Dinitrophenyläther des Linksmenthonoxims*, $C_{10}H_{16}$ $:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 112°. — *Dinitrophenyläther des Rechtsmenthonoxims*, $C_{16}H_{21}O_5N_3$, bildet weiſse Blättchen vom Schmelzp. 72°. — Aus diesen Dinitrophenyläthern Dinitrophenylhydroxylamin abzuspalten, gelang nicht; bei der Spaltung mit Säuren erhält man nur Dinitrophenol. *Min.*

E. Fischer. Ueber zwei neue Hexite und über die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit dem Bittermandelöl [1]. — Von den fünf noch fehlenden der theoretisch möglichen Hexite werden zwei, der *d-Talit* und *i-Talit*, dargestellt. Für ersteren geht man von der Talonsäure aus. Bei der Herstellung dieses Körpers durch Umlagerung der Galactonsäure mit Pyridin [2]) entsteht als Nebenproduct *Oxymethylbrenzschleimsäure* nach folgender Gleichung:



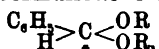
$$CH_2OH(CHOH)_4COOH = CH_2OH—C{=}CH{-}CH{=}CCOOH + 3\,H_2O.$$

Schmelzp. 165 bis 170° bei schnellem Erhitzen unter vorheriger Bräunung. Das aus der Talonsäure durch Eindampfen erhaltene Lacton wird durch Reduction mit Natriumamalgam in *d-Talit* verwandelt, welcher eine *Tribenzalverbindung* von der Formel $C_6H_8O_6[CHC_6H_5]_3$ und vom Schmelzp. 200 bis 206° (corr. 210°) liefert. Durch 5proc. Schwefelsäure wird die Verbindung zurückgespalten und liefert nach Entfernung des Benzaldehyds und der Schwefelsäure den d-Talit als einen farblosen, zähen Syrup, der in 10proc. Lösung im 1 dm-Rohre ungefähr 0,23° nach rechts drehte; durch Zusatz von Borax und Alkali wurde die Drehung nach links umgekehrt. Zur Darstellung von *i-Talit* wurde reiner Dulcit mit Bleisuperoxyd und Salzsäure oxydirt und das Product mit Natriumamalgam reducirt. Gerade wie bei der Oxydation des Mannits neben anderen Producten Fructose und durch Reduction dieser neben Mannit auch Sorbit entsteht, erhält man aus obigem Ketone aus Dulcit durch Reduction einen neuen Hexit, welcher als Tribenzalverbindung vom Schmelzp. 205 bis 206° isolirt und durch Rückspaltung gereinigt wird. Durch Umkrystallisiren der nach monatelangem Stehen erhaltenen Krystalle aus Essigäther wird der so bereitete i-Talit in bei 66 bis 67° schmelzenden Nadeln erhalten. Folgende Verbindungen von hochwerthigen Alkoholen mit Bittermandelöl sind bis jetzt beschrieben worden: *Tribenzal-*

---

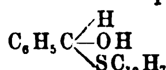
[1]) Ber. 27, 1524—1537. — [2]) Ber. 24, 3622; JB. f. 1891, S. 1785 ff.

*mannit*[1]), *Tribenzaltalit*, *Monobenzal- und Dibenzalsorbit*[2]), *Dibenzalperseït*[3]), *Monobenzal-α-glucoheptit*[4]), *Dibenzalxylit*[5]), *Dibenzaladonit*[6]). Alle mehrwerthigen Alkohole liefern vom Glycerin an unter günstigen Bedingungen acetalartige Verbindungen mit Benzaldehyd, jedoch von verschiedener Zusammensetzung und Beständigkeit gegen spaltende Säuren, unabhängig von der Configuration des Moleküls, sowohl mit α- wie mit β-ständigen Hydroxylgruppen. Auch steht die Anzahl der aufgenommenen Benzalreste in keinem deutlichen Verhältnifs zur Werthigkeit der benutzten Alkohole. Von dem bereits früher beschriebenen *Monobenzal-α-glucoheptit* vom Schmelzp. 214° wurde eine labile Form vom Schmelzp. 155 bis 156° (corr.) aufgefunden, die aufserordentlich leicht in die hoch schmelzende Form übergeht. Sie verdankt ihre Entstehung dem Umstande, dafs in Folge der sterischen Ungleichartigkeit der Hydroxyle tragenden C-Atome des α-Glucoheptit das in der Benzolgruppe befindliche C-Atom unsymmetrisch wird:

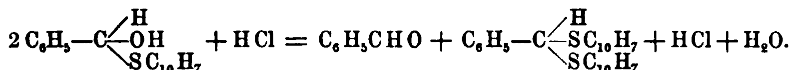


Aufserdem wurden noch neu dargestellt: *Dibenzaldulcit*, Schmelzp. 215 bis 220°; *Monobenzalarabit*, Schmelzp. 152° (corr.); *Dibenzalerythrit*, Schmelzp. 201 bis 202° (corr.); *Monobenzalglycerin*, Schmelzp. 66°; *Benzaltrimethylenglycol*, Schmelzp. 49 bis 51°. *Mg.*

Em. Colson. Ueber einige Thioacetale des Naphtalins[7]). — Das α- und β-Thionaphtol vereinigen sich mit dem Benzaldehyd zu wohlcharakterisirten Additionsproducten von der Formel:



von den respectiven Schmelzpunkten 48 bis 49° resp. 49°. Zwei Moleküle dieser Verbindungen spalten sich unter dem Einflusse von gasförmiger Salzsäure in 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Thioacetal nach der Formel:



Das so erhaltene *Benzaldehyd-α-naphtylmercaptal* schmilzt bei 156 bis 157°; das β-Derivat bei 157°. Die Bildung von Additions-

[1]) J. Meunier, Compt. rend. 106, 1425, 1732; 107, 910; 108, 408; JB. f. 1888, S. 1433 ff. u. 1541 f. — [2]) J. Meunier, Compt. rend. 108, 148; 110, 577; JB. f. 1889, S. 1353 f. — [3]) Maquenne, Ann. phys. chim. [6] 14, 12; JB. f. 1888, S. 1540 f. — [4]) E. Fischer, Ann. Chem. 270, 82; JB. f. 1892, S. 2453. — [5]) E. Fischer-Stahel, Ber. 24, 538; Bertrand, Bull. soc. chim. [3] 5, 556; JB. f. 1891, S. 2166, 2172, 2527. — [6]) E. Fischer, Ber. 26, 637; JB. f. 1893, S. 663. — [7]) Bull. Acad. Roy. sc. 27, 544—605.

producten bei dieser Reaction ist durch die Naphtylmercaptane veranlafst und diesen charakteristisch. *Mg.*

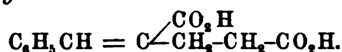
J. Wurgaft. Condensation von Aldehyden mit α-Naphtohydrochinon und α-Naphtochinon[1]. — Durch Sättigen der Eisessiglösung von α-Naphtohydrochinon (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) mit Salzsäuregas entsteht ein Körper, $C_{27}H_{19}O_4Cl.H_2O$, welcher aus Eisessig in rhombischen, rothen Krystallen erhalten wird. Löslich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe. Der gleiche Körper entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf in Eisessig gelöstes α-Naphtohydrochinon; er läfst sich als *Tetraoxydinaphtylphenylcarbinchlorid* betrachten. Je nach den Versuchsbedingungen gelingt es, direct auch ein chlorfreies Product, $C_{27}H_{18}O_4$ (rothe Krystalle), zu gewinnen, welches vielleicht das *Anhydrid des Tetraoxydinaphtylphenylcarbinols*, $C_6H_5 . C(OH)[C_{10}H_5(OH)_2]_2$, ist. Die Acetylverbindung des Körpers krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 246°. Cuminol, sowie Nitrobenzaldehyd liefern ähnliche Verbindungen, wie Benzaldehyd. *Min.*

Hans Stobbe u. E. Kloeppel. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Bernsteinsäure-Diäthylester[2]. — Im Hinblick auf die von Stobbe[3] ausgeführte Synthese der Teraconsäure durch Einwirkung von Aceton auf Bernsteinsäure-Diäthyläther fanden die Verfasser, dafs die Aldehyde analog den Ketonen mit dem Bernsteinsäureester reagiren. Indem sie nämlich Benzaldehyd (2 Mol.) und alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) in der von Stobbe (l. c.) angegebenen Weise auf Bernsteinsäure-Diäthyläther (1 Mol.) einwirken liefsen, erhielten sie drei Säuren, von denen die eine sich als identisch, mit der von Fittig und Leoni[4] beschriebenen, bei 172° unter Zersetzung schmelzenden *Phenylitaconsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, erwies. Eine neben dieser auftretende, zwischen 149 und 156° schmelzende *Säure* enthielt wahrscheinlich die der Phenylitaconsäure isomere, von Fittig[5] beschriebene *Phenylaticonsäure*. Schliefslich wurde dabei noch eine dritte *Säure* von der Formel $C_{18}H_{14}O_4 = (C_6H_5-CH=C-COOH)(C_6H_5-CH=C-COOH)$ erhalten, welche wahrscheinlich durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit den beiden Methylengruppen des Bernsteinsäureesters entstanden ist. Dieselbe schmilzt bei 201°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem Wasser und Benzol und krystallisirt aus heifser, wässeriger Lösung

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 551—552. — [2]) Ber. 27, 2405—2409. — [3]) Ber. 26, 2312; JB. f. 1893, S. 760. — [4]) Ann. Chem. 256, 68; JB. f. 1890, S. 1677 ff. — [5]) Ber. 26, 2083; JB. f. 1893, S. 760 ff.

in kleinen, weifsen Schüppchen, aus heifser Benzollösung in kleinen, farblosen Prismen. In warmer, concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkel violettrother Farbe, aus welcher Lösung durch Wasser ein gelbrother Niederschlag ausgefällt wird. *Wt.*

Sebastian Rödel. Benzaldehyd und Glutarsäure [1]). — Benzaldehyd und Glutarsäure vereinigen sich unter dem Einflusse von essigsaurem Natron und Acetanhydrid in schlechter Ausbeute zu der *Monobenzalglutarsäure:*



$$C_6H_5CH = C\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H.\end{matrix}$$

Sie wurde durch das Calciumsalz gereinigt und scheidet sich aus heifsem Wasser in feinen Nadeln ab, die bei 175° schmelzen. Das Calciumsalz, $C_{12}H_{10}O_4Ca + H_2O$, wird erst bei 180° wasserfrei, ebenso das gleich constituirte, aber leichter lösliche Baryumsalz. Die naheliegende Idee, dafs Salze der entsprechenden Oxysäure vorliegen, bestätigte sich jedoch nicht. Das Silbersalz ist wasserfrei. Natriumamalgam reducirt zur *Benzylglutarsäure*, von der ein leicht lösliches Calciumsalz mit $^1/_2$ Mol. Wasser und Baryumsalz mit $2^1/_2 H_2O$, sowie ein wasserfreies Silbersalz dargestellt wurden. Durch Brom bei Tageslicht in Chloroformsuspension entsteht aus Benzalglutarsäure die *Dibrombenzylglutarsäure* (zersetzt sich bei 191 bis 192°), durch Bromwasserstoffsäure bei 100° im Einschmelzrohre die Monobrombenzylglutarsäure (Schmelzp. 158 bis 159°). *My.*

Orazio Modica. Pharmakologische Untersuchung des Hydrobenzamids und des Amarins [2]). — Der Verfasser berichtet lediglich vom medicinischen Standpunkte aus über eine vergleichende pharmakologische Untersuchung des Amarins und des Hydrobenzamids. Diese beiden Isomeren sind in ihrer physiologischen Wirkung nahezu Antipoden, indem dem völlig indifferenten Hydrobenzamid in dem Amarin ein heftiges, auf das Centralnervensystem wirkendes, Krämpfe erzeugendes Alkaloid gegenübersteht. *Dd.*

Arthur T. Mason u. Goodlatte R. Winder. Condensationsproducte aus Benzylamin und einigen Benzaldehyden [3]). — Reiner Benzaldehyd in ätherischer Lösung wirkt schon in der Kälte auf Benzylamin unter Wasserabspaltung. Das entstehende *Benzylidenbenzylamin*, $C_6H_5CH_2N:CH.C_6H_5$, destillirt unzersetzt bei 200 bis 202° unter 10 bis 20 mm Druck als farblose Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser, jedoch in jedem Verhältnifs mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Petroleumäther ist. Mit verdünnten

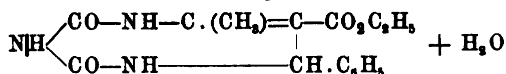
[1]) Ann. Chem. 282, 339—344. — [2]) Ann. chim. farm. 20, 257—278. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 191—193.

Mineralsäuren erwärmt, zerfällt es in seine beiden Bestandtheile. Wird nicht reiner, sondern käuflicher Benzaldehyd verwendet, so bildet sich beim Erwärmen der ätherischen Lösung ein in Aether nur wenig löslicher, bei hoher Temperatur anscheinend unzersetzt siedender Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{26}N_2O_3$, welcher in schönen Platten krystallisirt, sich in verdünnter, warmer Salzsäure löst, sich beim Erkalten jedoch nicht wieder ausscheidet. *Orthohydroxybenzylidenbenzylamin* bildet sich beim Vermischen der entsprechenden Ausgangsstoffe als ätherlösliches, gelbes, zu Krystallen vom Schmelzp. 29° erstarrendes Oel, es ist unlöslich in Wasser, löslich in den übrigen vorgenannten Mitteln. Die Lösungen sind, mit Ausnahme der blafsgelben in Petroleumäther, tiefgelb gefärbt. Die Verbindung wird ebenso, wie die im Folgenden beschriebene aus Benzylamin und Parahydroxybenzaldehyd, durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte langsam zerlegt. *Parahydroxybenzylidenbenzylamin* entsteht beim Erwärmen des Aldehyds und des Amins auf einer Asbestplatte und bildet in reinem Zustande weifse, halb durchscheinende Prismen vom Schmelzp. 205 bis 206°. Dieselben sind leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Toluol und Petroleumäther. *Kw.*

Pietro Biginelli. Benzalbiuretamidocrotonsäureäther und Benzalbiuret [1]). — Verfasser hat früher aus Harnstoff, Aldehyden und Acet- oder Oxalessigester Körper mit geschlossener Kohlenstoffkette erhalten. Diese Reaction ist nun mit Erfolg mit Biuret an Stelle des Harnstoffes versucht worden. Gleiche Moleküle Biurethydrat, Benzaldehyd und Acetessigester gaben mit etwas Alkohol und wenig Salzsäure am Rückflufskühler unter Gelbfärbung einen in kaltem Alkohol leichter als in warmem löslichen, in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 184 bis 185° krystallisirenden Körper. Derselbe liefs sich in besserer Ausbeute durch einfaches Zusammenschmelzen der drei Ausgangsstoffe gewinnen; er ist wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser und hat die der Formel $C_{15}H_{19}N_3O_5$ entsprechende Zusammensetzung; die Biuretreaction giebt er nicht mehr, durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und besonders Alkalien wird er allmählich unter Freiwerden von Benzaldehyd zersetzt. Aus der gelben, nicht erwärmt gewesenen Lösung in Alkalien läfst er sich grofsentheils durch Einleiten eines Kohlensäurestromes wiedergewinnen. In Wasser

1) Gazz. chim. ital. 24, I, 291—295; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 195—198.

suspendirt, wird er von nascirender salpetriger Säure nicht angegriffen; bei 100 bis 110° wird noch kein Wasser abgegeben. Verfasser schreibt der Verbindung die Formel:




zu und fafst insbesondere den Wassergehalt als wesentlich für die Constitution auf. Der Körper ist danach als *Hydrobenzalbiuretamidocrotonsäureäther* zu bezeichnen. Eine den Ureïden entsprechende Verbindung entsteht aus Biuret und Benzaldehyd beim Erhitzen gleicher Moleküle im Oelbade auf 150 bis 170° als weifse, in Wasser und heifsem Alkohol etwas lösliche, in kleinen Warzen krystallisirende Masse, welche bei 272 bis 273° unter Zersetzung schmilzt. Analysen ergaben die Formel $C_9H_9N_3O_2$. Dies *Benzalbiuret* giebt keine Biuretreaction, wird durch längeres Kochen mit Wasser theilweise, durch kochende Kalilauge oder Säuren tiefgreifend zersetzt; aus der kalten alkalischen Lösung fällt Kohlensäure die Verbindung unverändert, Ammoniak löst und verändert sie nicht, ebensowenig salpetrige Säure im Entstehungszustande. Acetessigester wirkt auch bei 180° in Gegenwart von etwas Salzsäure nicht mehr auf Benzalbiuret ein. *Kw.*

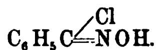
Ernst Beckmann. Ueber die Reaction zur Umlagerung von Oximidoverbindungen in Amide [1]. — Bei der Umlagerung der Ketoxime in die isomeren Amide wirken nach der Meinung des Verfassers die Umlagerungsmittel „katalytisch“. Bei der katalytisch angeregten Umlagerung des *Benzaldoxims* scheint es zu einer völligen Vereinigung der abgespaltenen Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome zu Wasser unter Hinterlassung von Nitril zu kommen; das hierbei vom Verfasser mit Bestimmtheit nachgewiesene Benzamid kann in anderer Weise als durch Umlagerung entstehen, da Benzonitril durch ein Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure bei längerem Stehen oder beim Erhitzen im Rohre auf 100° in *Benzamid* neben *Acetbenzamid*, Schmelzp. 115°, umgewandelt wird. Beim Erhitzen der Benzaldoxime entsteht neben Spaltungsproducten *Lophin* vom Schmelzp. 270 bis 280°, woraus geschlossen wird, dafs Reagentien, die auf die Benzaldoxime bei höherer Temperatur einwirken, zu Constitutionsbestimmungen ungeeignet sind. Fafst man die Umlagerungsreaction als eine katalytische auf, so kann man von Zwischenphasen absehen und die Betrachtung derselben, sowie deren

[1] Ber. 27, 300—315.

Verwerthung zu Constitutionsbestimmungen wird wesentlich vereinfacht. *Min.*

Wyndham R. Dunstan und C. M. Luxmoore. Die Eigenschaften des α-Benzaldoxims und einiger seiner Derivate[1]. — Das *α-Benzaldoxim* krystallisirt im reinen Zustande und schmilzt bei 34°, während es bisher als Oel beschrieben ist. Wässerige Salzsäure und Salzsäuregas zeigen bei Einwirkung auf die isomeren Oxime entgegengesetzte Wirkungen. Reines α-Oxim wird durch Salzsäuregas in absolutem Aether in β-Hydrochlorid verwandelt, letzteres, in Wasser eingetragen, liefert zunächst β-Oxim, nach längerem Stehen in der wässerigen Lösung jedoch α-Oxim. Bei sehr niedriger Temperatur entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung von α-Oxim zunächst das noch nicht beschriebene, bei 103° schmelzende α-Hydrochlorid, welches jedoch sehr unbeständig ist und durch Krystallisation aus Chloroform isomerisirt wird. Nur das β-Hydrobromid liefs sich erhalten (Schmelzp. 77 bis 78°), von Fluoriden nur das Dihydrofluorid des β-Oxims. Wird das α-Oxim bei —15° in ätherischer Lösung mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht zunächst das α-Sulfat als öliges Salz, welches ungemein leicht in das β-Sulfat übergeht. Auch das *Acetyl-α-benzaldoxim* ist, wenn rein, kein Oel, sondern schmilzt bei 14 bis 16°. Die krystallisirten Reactionsproducte des α-Oxims mit Alkylhaloiden harren noch der Untersuchung. *Mg.*

Alfred Werner und H. Bufs. Ueber Benzhydroximsäurechlorid[2]. — Werner u. Bufs fanden, dafs das im Benzaldoxim an Kohlenstoff gebundene Aldoximwasserstoffatom durch Chlor mit der gröfsten Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt wird. Wird das nach Verschwinden einer primär entstehenden weifsen Fällung durch Chloriren in absolut ätherischer Lösung erhaltene Product mit Soda geschüttelt, so erhält man das bei 114 bis 115° schmelzende *Benzaldoximhyperoxyd*; wird die Chlorirung bis zum Gelbwerden und zur Salzsäureentwickelung fortgesetzt und direct verdunstet, so wird das bei 48° schmelzende *Benzhydroximsäurechlorid* erhalten. Noch zweckmäfsiger arbeitet man in Chloroformlösung. Seine Formel ist:

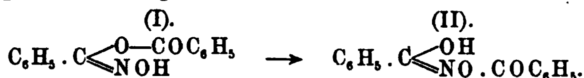


$$C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\!=\!NOH}$$

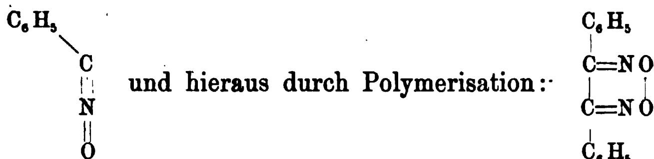
Ammoniak bildet Benzenylamidoxim, Dipropylamin das bei 62 bis 66° schmelzende *Dipropylamidoxim*. Mit Silberbenzoat entsteht primär bei 95° schmelzende *Dibenzhydroxamsäure* (I), die

[1]) Chem. News 69, 35—36. — [2]) Ber. 27, 2193—2201.

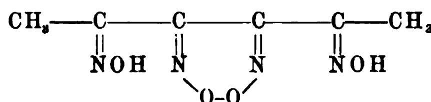
sich allmählich in die *Benzoyl-Benzhydroxamsäure* (II) vom Schmelzp. 161° umlagert:



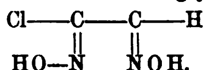
Diese erstere Verbindung ist interessant, weil ihre Existenzfähigkeit von Lossen gelegentlich geleugnet ist. Silbernitrat liefert mit dem Chlorid statt der erwarteten Phenylnitrolsäure nur Benzildioximhyperoxyd, Natriumalkoholat neben Diphenylharnstoff Aethylbenzhydroximsäure. Unter dem Einflusse von Soda verwandelt sich das Chlorid in reines Benzildioximhyperoxyd, indem vielleicht sich zunächst:



bildet. Bei Anwendung von Kalihydrat entsteht auch Benzhydroxamsäure. Die von Sandmeyer, sowie Claisen und Manasse beobachteten Umwandlungen des Isonitrosochloracetophenons mit Soda, sowie des Isonitrosoacetoximnitrits von Robert Behrend und Jacob Schmitz verlaufen wahrscheinlich ähnlich, und dem von letzterem beschriebenen Product vom Schmelzp. 191° kommt wohl die Formel:



zu. Anders verhält sich das Chlorantiglyoxim von Hantzsch:



welches zur Abspaltung von unterchloriger Säure neigt. *Mg.*

Alfred Werner. Ueber Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsproducte[1]). — Wie aus Benzaldoxim durch directe Chlorirung Benzhydroximsäurechlorid erhalten wird, geben auch die Oxime der drei Nitrobenzaldehyde in wasserfreier Chloroformlösung mit salzsäurefreiem Chlor die entsprechenden Säurechloride. Aus diesen lassen sich die Amidoxime durch absolut alkoholisches Ammoniak, ferner die symmetrisch substituirten Benzildioximhyper-

[1]) Ber. 27, 2846—2850.

oxyde durch kurzes Erhitzen mit Kalilauge leicht gewinnen. *Orthonitrobenzhydroximsäurechlorid* krystallisirt aus Chloroform in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 94°, es ist in Alkohol, Aether und Chloroform sehr löslich, in Ligroin unlöslich. Die *Metaverbindung* bildet grofse, flächenreiche Krystalle vom Schmelzp. 94 bis 95°, welche in Alkohol und Aether sich leicht lösen; der *Para-Körper* erscheint als krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 115 bis 117° und wird von Aether, Alkohol, Chloroform, warmem Benzol leicht aufgenommen, nicht von Ligroin. Kaltes Wasser löst die Verbindung nicht, warmes zersetzt sie. *Orthonitrobenzenylamidoxim*, $NO_2 . C_6H_4 . C . NH_2 : NOH$, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Nadeln, abweichend von seinen Isomeren, mit 1 Mol. Krystallwasser, welches gegen 80° entweicht. Schmelzpunkt der entwässerten Verbindung 141 bis 142°; in Aether, Alkohol, warmem Wasser löslich, weniger in warmem Benzol, unlöslich in Ligroin; in Alkalien mit gelbbrauner Farbe löslich. — *Metanitrobenzenylamidoxim* ist bekannt; die *Paraverbindung* bildet flache, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 165 bis 167°. In warmem Wasser, in Alkohol, rothbraun in Kalilauge löslich, wenig in Aether und kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. — *Metadinitrobenzildioximhyperoxyd*:


$NO_2 . C_6H_4 . C : NO$


$NO_2 . C_6H_4 . C : NO$

krystallisirt aus Eisessig in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 185°; wenig löslich in warmem Chloroform und kaltem Eisessig, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. *Paradinitrobenzildioximhyperoxyd* wird aus der Reactionsmasse von concentrirter Kalilauge auf das Säurechlorid mit Hülfe von Aether und Eisessig in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198° erhalten. Es ist leicht löslich nur in warmem Eisessig, in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich. Die entsprechende Orthoverbindung konnte bisher nicht gewonnen werden. — *Orthonitrobenzenylpiperidoxim*, $NO_2 . C_6H_4 . C . (N . C_5H_{10}) : NOH$, wurde entsprechend dem Amidoxim mit 2 Mol. Piperidin in absolut ätherischer Lösung gebildet und aus stark verdünntem Alkohol in gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 133° erhalten. Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Aether, ebenso in warmem, verdünntem Alkohol. Der *m-Körper* scheidet sich aus alkoholischer Lösung in schwach schwefelgelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160° ab. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, weniger in Aether, noch weniger in kaltem Benzol; sonst

ziemlich unlöslich. Der *p-Körper* bildet kurze, gelbe Nadeln, Schmelzp. 166 bis 167°; leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, ebenso in Aether, weniger in Benzol und Alkohol in der Kälte, noch weniger in heifsem Wasser. *Kw.*

Eugen Bamberger und Carl Goldschmidt. Ueber ein Stereoisomeres des Zimmtaldoxims[1]). — Die Autoren isolirten aus dem rohen Zimmtaldoxim durch Extraction mit leichtflüchtigem Ligroin das bisher übersehene *Antizimmtaldoxim* vom Schmelzp. 64 bis 65°. In Aether mit HCl-Gas behandelt, geht es in das Synaldoximchlorhydrat vom Schmelzp. 138 bis 140° über. Das *Acetylproduct* des neuen Antialdoxims schmilzt bei 35,5°. Zugleich entsteht durch Isomerisation auch das Acetylsynaldoxim (57°). Das Antiacetat wird durch Wasser nicht oder viel schwerer verseift als das Isomere. Das reine Synaldoxim schmilzt bei 138,5°. Wie zu erwarten, war das Synaldoxim das stabilere. *Mg.*

Paul Fritsch. Ueber die Darstellung von Diphenylacetaldehyd und eine neue Synthese von Tolanderivaten[2]). — Das Diphenylmonochloräthylen wird durch Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung auf 180 bis 190° zur Hauptsache in *Diphenylvinyläther* umgewandelt, der sich leicht in Alkohol und *Diphenylacetaldehyd* spalten läfst; als Nebenproduct entsteht Tolan. Das Ditolyl-, Dianisyl-, Diphenetylmonochloräthylen liefern dagegen ausschliefslich die entsprechenden Tolanabkömmlinge. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf der gröfseren Neigung substituirter aromatischer Radicale, Condensationen einzugehen, gegenüber dem unsubstituirten Phenylradical. *Mg.*

H. Biltz. Phenylhydrazone des Salicylaldehyds[3]). — Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Salicylaldehyd entstehen zwei stereochemisch isomere Phenylhydrazone. Zu einer Lösung von 18 g Salicylaldehyd in etwa 200 ccm Ligroin werden 16 g Phenylhydrazin, in 50 ccm Aether gelöst, gegossen. Nach anderthalb Stunden wird das hoch schmelzende Hydrazon (feine Krystalle vom Schmelzp. 142°) abfiltrirt. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Stehen weifse Krystalle (3,5 g) ab, die mit 300 ccm möglichst niedrig siedendem Ligroin geschüttelt und schnell filtrirt werden. Aus dem vorsichtig etwas eingeengten Filtrat scheidet sich dann das *Isosalicylaldehydphenylhydrazon* in triklinen Nädelchen vom Schmelzp. 104 bis 105° aus. Das neue Hydrazon ist in Alkohol, Aether, Ligroin schwerer löslich; beim Erwärmen mit Alkohol

[1]) Ber. 27, 3428—3430. — [2]) Ann. Chem. 279, 319—323. — [3]) Ber. 27, 2288—2290.

wandelt es sich leicht in das höher schmelzende Hydrazon um. Beim Erwärmen von Salicylaldehydphenylhydrazon (Schmelzp. 142°) mit alkoholischem Kali bildet sich ein polymeres Hydrazon, $(C_{13}H_{12}ON_2)_2$, welches monokline Krystalle (aus Nitrobenzol) vom Schmelzp. 265° bildet. *Min.*

F. B. Dains und J. R. Rothrock. Ueber p-Isobutylsalicylaldehyd und einige seiner Derivate[1]. — Verfasser wollte im Anschlufs an die Versuche von W. P. Bradley ermitteln, ob ein Orthooxyaldehyd, der eine Isobutylgruppe enthält, sich ebenso leicht würde zu einem substituirten Disalicylaldehyd condensiren lassen, wie solche Aldehyde, die eine Methyl- oder Aethoxylgruppe enthalten. Als Ausgangsmaterial diente das p-Isobutylphenol, welches neben dem *Isobutyläther* des *Isobutylphenols*, $C_{14}H_{22}O = C_4H_9.C_6H_4OC_4H_9$ (Siedep. 263 bis 268° bei 734 mm), aus Phenol, Isobutylalkohol und Chlorzink durch Erhitzen auf 180° dargestellt wurde. Der als Nebenproduct gewonnene Isobutyläther wurde auch synthetisch bereitet und zeigte dann dieselben Eigenschaften; er bildet ein klares, leicht gelb gefärbtes Oel, ist unlöslich in Wasser und leichter als Wasser. Durch zweistündiges Erhitzen einer Mischung von 45 g Isobutylphenol, 45 g Aetznatron, 55 g Chloroform und 500 ccm Wasser bei Wasserbadtemperatur entsteht der p-Isobutylsalicylaldehyd. Nach vollendeter Reaction säuert man mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasserdampf, wodurch der Aldehyd und unverändertes Isobutylphenol sich verflüchtigen. Das Gemisch trennt man, indem man den Aldehyd mit Phenylhydrazin umsetzt, das aus Alkohol umkrystallisirte Hydrazon mit Schwefelsäure behandelt und schliefslich den Aldehyd mit Wasserdampf destillirt. Der *p-Isobutylsalicylaldehyd*, $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_3(OH)(COH)(C_4H_9)(1.2.4)$, ist ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel von aromatischem Geruch, siedet bei 251 bis 252° bei 729 mm; spec. Gew. 1,039 bei 20°, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. *p-Isobutylsalicylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_2O$, dünne, goldgelbe, monokline Platten (aus Alkohol oder Petroläther), Schmelzp. 178°. *Diacetyl-p-isobutylsalicylhydrazon*, $C_{21}H_{24}N_2O_3 = C_6H_3(OCOCH_3)(C_4H_9).(CH:N.N(COCH_3)(C_6H_5)$, entsteht, wenn man das Hydrazon kurze Zeit mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid erhitzt; kleine, weifse Nadeln. Schmelzp. 128°. *p-Isobutylsalicylidenanilin*, $C_{17}H_{19}NO = C_6H_3(OH)(C_4H_9).CH:N.C_6H_5$. Gelbe, monokline Platten vom Schmelzp. 87°. *p-Isobutylsalicylaldoxim*, $C_{11}H_{15}NO_2$. Lange, monokline Nadeln (aus Petrol-

[1]) Amer. Chem. J. 16, 634—645.

äther). Schmelzp. 112°. *Dibenzoylester des Aldoxims*, $C_{25}H_{23}NO_4 = C_6H_3(OCOC_6H_5)(C_4H_9).CH:NOCOC_6H_5$. Feine, weifse, monokline Krystalle. Schmelzp. 160°. Als das Oxim mit Essigsäureanhydrid acht Stunden am Rückflufskühler erhitzt wurde, entstand ein gelbliches Oel vom Siedep. 287 bis 292°. Dasselbe ist der *Acetyläther des p-Isobutylsalicylonitrils*, $C_{13}H_{15}NO_2 = C_6H_3(OCOCH_3)(C_4H_9).CN$, der bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge das *p-Isobutylsalicylonitril*, $C_{11}H_{13}NO = C_6H_3(OH)(C_4H_9).CN$, in feinen, weifsen Nadeln lieferte. Der *Methyläther des p-Isobutylsalicylaldehyds*, $C_{12}H_{16}O_2$, bildet ein klares, gelbes, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 274 bis 276° bei 735 mm und giebt ein dicköliges *Oxim*, $C_{12}H_{17}NO_2$. Der *Benzyläther des p-Isobutylsalicylaldehyds*, $C_{18}H_{20}O_2$, stellt lange, dünne, monokline Prismen dar, die bei 70 bis 71° schmelzen. *Aethylcarbonsäureäther des p-Isobutylsalicylaldehyds*, $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_3(C_4H_9)(COH)(OCOOC_2H_5)$. Schmelzp. 63°. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf p-Isobutylsalicylaldehyd in der Wärme entstand *p-Diisobutyldisalicylaldehyd*, $C_{22}H_{26}O_3$, den man aus Petroläther in schönen, monoklinen Nadeln vom Schmelzp. 158° erhält. Läfst man auf 1 Mol. trockenes Natriumsalz des p-Isobutylsalicylaldehyds, welches in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, 1 Mol. Brom einwirken, so entsteht *p-Isobutyl-o-bromsalicylaldehyd*, $C_{11}H_{13}BrO_2 = C_6H_2(OH)(COH)(C_4H_9)Br(1:2:4:6)$, in langen, schwach gelben, monoklinen Platten vom Schmelzp. 86 bis 87°, dessen *Aldoxim*, $C_{11}H_{14}BrNO_2$, weifse Platten vom Schmelzp. 163°, dessen *Hydrazon*, $C_{17}H_{19}BrN_2O$, lange, monokline Krystalle vom Schmelzp. 152° bildet, während der *Dibenzoyläther des Aldoxims*, $C_{25}H_{22}BrNO_4 = C_6H_2(OCOC_6H_5).(C_4H_9)(Br)CH:NOCOC_6H_5)$, weifse Nadeln vom Schmelzp. 189° darstellt. *Tr.*

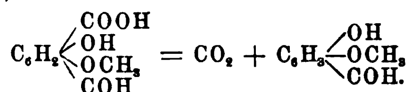
Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Darstellung aromatischer p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds. D. R.-P. Nr. 76493 vom 3. Nov. 1893[1]). — Aromatische p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds vom Typus des *p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds*, $(C_6H_5SO_2O)C_6H_3(OH)(CHO)$, werden erhalten durch Einwirkung eines Moleküls eines aromatischen Sulfonhalogenids (z. B. Benzolsulfochlorid, o-, m-, p-Toluolsulfochlorid, α-, β-Naphtalinsulfochlorid) auf 1 Mol. Protocatechualdehyd bei Gegenwart einer die entstandene Säure bindenden Substanz (Alkalihydrat, Erdalkalihydrat, Alkalicarbonat, Alkaliphosphat), und zwar in alkoholischer oder wässeriger Lösung, bei gewöhn-

[1]) Patentbl. 15, 748.

licher oder erhöhter Temperatur. Hierbei bilden sich neben den p-Sulfoderivaten um so mehr m-Sulfoderivate, je höher die Temperatur bei der Reaction steigt und in je concentrirterer Lösung man arbeitet; ihre Trennung geschieht am zweckmäfsigsten auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Barytsalze. Der p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd krystallisirt aus Toluol in sternförmig gruppirten, spiefsigen Krystallen, die gegen 110° schmelzen. *Min.*

Edmund O. von Lippmann. Ueber ein Vorkommen von Vanillin[1]. — An den steilen Felsenabhängen der Schiltalp oberhalb Mürren (Lauterbrunner Thal) tritt die Orchidee Nigritella suaveolens an manchen Stellen in Form eines dichten Rasens auf. Die Pflanzen strömen auf diesen Höhen einen intensiven Vanillegeruch aus. Verfasser konnte thatsächich aus den Blüthenköpfchen durch Extraction mit Alkohol und Aether Vanillin vom Schmelzp. 81,5° erhalten. Aufser dem Vanillin ist im Extracte der Nigritella noch eine andere, entschieden nach Heliotropin oder Piperonal riechende Substanz vorhanden, die zu fassen jedoch nicht gelang. *Min.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Vanillin. D. R.-P. Nr. 72600 vom 26. März 1893[2]. — Wird *Aldehydoguajacolcarbonsäure* erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und es bleibt Aldehydoguajacol, das ist Vanillin, zurück:



$$C_6H_2\begin{cases}COOH\\OH\\OCH_3\\COH\end{cases} = CO_2 + C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\COH.\end{cases}$$

Diese Abspaltung der Kohlensäure geschieht am besten durch Erhitzen der freien Säure oder eines ihrer Salze, z. B. des Silbersalzes, über 180°. Man kann auch Wasser, verdünnte Säure, Salzlösungen oder irgend eine andere, nicht direct reagirende Flüssigkeit hinzusetzen und führt dann die Kohlensäureabspaltung zweckmäfsig im Druckapparate aus. Statt der Aldehydoguajacolcarbonsäure kann man auch Abkömmlinge derselben, wie Amid, Ester u. s. w., anwenden, welche während des Erhitzens durch das Wasser zunächst verseift werden. *Min.*

Périgne, Lesault u. Co. in Paris. Verfahren zur Darstellung von Vanillin. D. R.-P. Nr. 75264 vom 16. Juni 1893[3]. — Methylenbivanillin, $(CHO)(OCH_3)C_6H_3 . O . CH_2 . O . C_6H_3(OCH_3)(CHO)$, krystallisirend in feinen Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156° und gewonnen durch Oxydation von Methylenbiisoeugenol (Schmelzp.

---

[1] Ber. 27, 3409. — [2] Patentbl. 15, 37. — [3] Daselbst, S. 509.

50 bis 52°, Siedep. 272 bis 273°), das seinerseits durch Einwirkung von Methylenchlorid auf eine alkoholische Eugenolalkalilösung und Behandlung des so gewonnenen Methylenbieugenols mit siedender Aetzalkalilösung erhalten wird, liefert durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ein Chlorderivat von der folgenden Constitutionsformel: $(CHCl_2)(OCH_3)C_6H_3.O.CCl_2.O.C_6H_3(OCH_3)(CHCl_2)$. Wird das Reactionsproduct zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und nachher unter Steigerung der Temperatur mit Wasser behandelt, so zerfällt es gemäfs folgender Gleichung: $(CHCl_2)(OCH_3)C_6H_3.O.CCl_2.O.C_6H_3(OCH_3)(CHCl_2) + 4H_2O = 6HCl + CO_2 + 2C_6H_3(CHO)(OCH_3)(OH)$. Das erhaltene Vanillin wird nach den üblichen Methoden gereinigt. *Min.*

Julius Bertram, Leipzig. Darstellung von Vanillin. Amer. Pat. Nr. 519693 vom 15. Mai 1894 [1]). — Zur Darstellung von Vanillin und dessen Isomeren läfst man auf die Metallverbindungen des Protocatechualdehyds, z. B. auf die Natriumverbindung, Halogenmethyl oder Methylschwefelsäure einwirken. *Min.*

Périgne, Lesault u. Co. in Paris. Verfahren zur Darstellung von Methylenbivanillin. D. R.-P. Nr. 76061 vom 16. Juni 1893 [2]). — Das Methylenbivanillin, $(CHO)(OCH_3).C_6H_3.O.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3)(CHO)$, wird erhalten durch Oxydation von Methylenbiisoeugenol, $(CH:CH.CH_3)(OCH_3).C_6H_3.O.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3)(CH:CH.CH_3)$ z. B. durch Chromsäure in essigsaurer Lösung. Dieses *Methylenbiisoeugenol* (Schmelzp. 50 bis 52°, Siedepunkt in annäherndem Vacuum bei 272 bis 273°) gewinnt man z. B. durch Einwirkung von Methylenchlorid (-bromid oder -jodid) auf ein Alkalisalz des Eugenols und Ueberführung des so entstandenen *Methylenbieugenols* (Schmelzp. 28° und Siedepunkt in annäherndem Vacuum bei 262°) in die entsprechende Isoverbindung durch Erhitzen mit Aetzalkali in alkoholischer Lösung. Das *Methylenbivanillin* combinirt sich mit den Bisulfiten der Alkalien, krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156° und kann leicht in ein Chlorderivat übergeführt werden, das sich schon in Gegenwart der geringsten Menge Feuchtigkeit glatt in Kohlensäure, Salzsäure und Vanillin zersetzt. *Min.*

---

## Ketone.

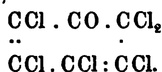
Th. Zincke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole (X. Mittheilung). Ueber die Ketochloride aus gewöhnlichem

[1]) Chemikerzeit. 18, 841. — [2]) Patentbl. 15, 655.

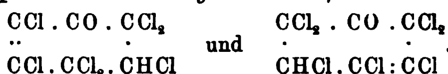
Phenol. Von Th. Zincke und C. Schaum [1]). — Durch Einwirkung von Chlor auf Chlorsubstitutionsproducte des Phenols und des Anilins sind im Laufe des letzten Jahrzehntes von Benedikt, Beilstein, Langer verschiedene chlorreiche Verbindungen dargestellt worden, welche Ketochloride des Dihydro- und des Tetrahydrobenzols mit den Gruppen CO und $CCl_2$ sind. Zincke und Schaum haben die Untersuchung dieser Körper fortgesetzt. *Tetrachlorketodihydrobenzol*,



wurde von Benedikt durch Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure fein vertheiltes o-Trichlorphenol erhalten. Bequemer stellt man den Körper dar durch Behandeln einer Lösung von Trichlorphenol in Eisessig mit Chlorkalklösung. Glasglänzende, fast farblose, monokline Säulen (aus Aether, Benzin). Schmelzp. 122°. — *Hexachlorketodihydrobenzol*,



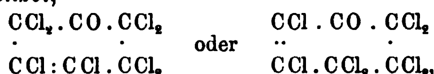
Entsteht aus den beiden Heptachlorketonen (s. unten) durch Abspaltung von Salzsäure, sowie durch Einwirkung von Chlor auf Di- und Trichloranilin [2]) (1.3.5 bezw. 1.3.4.5, $NH_2$ an 1). Langer erhielt den Körper aus Chlor und Pentachloranilin. Am bequemsten ist die Darstellung aus dem Heptachlorketon vom Schmelzp. 98°; man erhitzt dasselbe auf 200 bis 210°, solange sich noch Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht. Das Hexachlorketodihydrobenzol krystallisirt aus heifsem Benzin in monoklinen Tafeln oder Nadeln, Schmelzp. 106°. Beim Erhitzen mit Essigsäure, sowie durch Reductionsmittel bildet es Pentachlorphenol. — *Heptachlorketotetrahydrobenzole*,



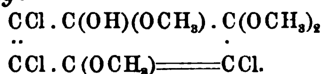
Bei der Einwirkung von Chlor auf m-Chloranilin bilden sich zwei durch ihr Verhalten scharf unterschiedene Heptachlorketone. Die α-Verbindung krystallisirt aus Aether-Benzin in grofsen, glänzenden. farblosen Säulen von monoklinem Habitus. Schmelzp. 98°. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether ist sie leicht

[1]) Ber. 27, 537—559. — [2]) 1.3.4.5-Trichloranilin wird durch Reduction des 1.3.4.5-Trichlornitrobenzols (aus Dichlor-p-nitranilin) erhalten und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 100°.

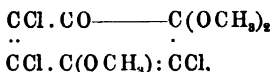
löslich, weniger in kaltem Benzin; riecht stark campherartig, zersetzt sich bei 170° unter Bildung von Hexachlorketon und ist besonders durch ihre leichte Reducirbarkeit zu Tetrachlorphenol [1]) charakterisirt. Beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig geht sie in Pentachlorphenol über, ebenso beim Erhitzen mit Alkohol auf 250°. Die β-Verbindung krystallisirt aus Aether-Benzin in schönen, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 80°. Zinnchlorür reducirt zu Tetrachlorphenol, Alkalisulfit und Jodkalium zu Pentachlorphenol, mit Kaliumacetat entsteht Hexachlorketodihydrobenzol. Beim Erhitzen auf 220° bildet sich ein Körper, dem wahrscheinlich die Formel $C_{12}Cl_8O_2$ zukommt. Dieselbe Verbindung entsteht bei 260 bis 270° aus dem Hexachlorketon und α-Heptachlorketon; sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich und krystallisirt aus Nitrobenzol in weifsen Nadeln, die bei 280° noch nicht schmelzen. — *Octochlorketotetrahydrobenzol*,




wurde von Benedikt durch Chloriren von Pentachlorphenol in Eisessiglösung, später von Zincke und Wallbaum durch Chloriren von Perchlor-m-Oxybenzoësäure erhalten, läfst sich aber weder aus der Hexachlorketoverbindung noch aus Chlorderivaten des Anilins darstellen. Grofse, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 103°. Reductionsmittel führen es in Pentachlorphenol über. — *Verbindung*:

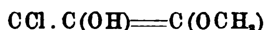



Entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat auf das Hexachlorketon und die beiden Heptachlorketone. Wasserhelle, tafelförmige Krystalle aus Aceton oder warmem Methylalkohol. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 142 bis 143°. Löst sich in Aether und Benzin schwer, etwas leichter in Benzol, leicht in heifsem Methylalkohol, in Aceton und Eisessig. Auch in Ammoniak, Soda und Baryt ist die Verbindung löslich. Liefert beim Erhitzen für sich auf 130° oder mit Lösungsmitteln den Körper




[1]) Schmelzp. 65,5° (Zincke und Wallbaum 67°). Die Acetylverbindung bildet weifse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 59°. Salpetersäure oxydirt das Tetrachlorphenol zu Trichlorchinon (Schmelzp. 166°). Chlor führt es in Heptachlorketon über.

welcher aus Benzol in dicken, durchsichtigen, gelben Tafeln vom Schmelzp. 78° krystallisirt. Aus diesem indifferenten Körper erhält man mit Methylalkohol bei Gegenwart von Alkali das Methylat zurück. — *Trichlor-o-p-dimethoxyphenol*,







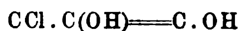
entsteht aus dem Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4.OH$ und aus dem Körper $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$ durch Reduction mit Zinnchlorür. Wendet man Alkalibisulfit an, so bilden sich zugleich zwei Nebenproducte, nämlich der Körper $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH.O$ (s. u.) und das Trichloroxyhydrochinon (s. u.). Das Trichlor-o-p-dimethoxyphenol krystallisirt aus heifsem Benzin in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 110° und ist in Alkohol, Eisessig, Benzol, Natriumcarbonat und Natronlauge leicht löslich. Das *Acetylderivat*, $C_6Cl_3(OCH_3)_2O.CO.CH_3$, bildet grofse, wasserhelle, dicke Tafeln (aus Petroleumäther) vom Schmelzp. 65°. — *Trichlor-p-methoxyorthochinon*,







bildet sich durch Oxydation von Trichlor-o-p-dimethoxyphenol mit Salpetersäure und krystallisirt aus warmem Benzol-Benzin in tiefrothen Blättchen vom Schmelzp. 93 bis 94°. Löst sich langsam in Kalilauge; liefert mit concentrirter Salzsäure in essigsaurer Lösung Trichlor-oxy-p-chinon. — *Trichlor-p-methoxybrenzcatechin*,







entsteht aus dem obigen o-Chinonderivat durch Reduction mit schwefliger Säure in der Kälte; durch Umkrystallisiren aus heifsem Benzol und später verdünntem Methylalkohol wird es gereinigt. Feine, weifse Nadeln oder dicke, spitzige Krystalle (aus Benzol), Schmelzp. 118°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Salpetersäure oxydirt zu dem entsprechenden o-Chinon. Die *Acetylverbindung*, $C_{11}H_9O_5Cl_3$, krystallisirt aus Petroleumäther in kurzen, dicken Nadeln vom Schmelzp. 103°. — *Trichlor-o-oxy-p-chinon*,







wird am einfachsten aus dem Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4O$ durch Kochen mit Salzsäure in essigsaurer Lösung dargestellt. Tritt in zwei Modificationen auf, einer orangerothen und einer mehr gelben;

letztere ist die stabile. Schmelzp. 194°. Krystallisirt aus Aether bei Gegenwart von Eisessig in orangerothen dicken, durchsichtigen Prismen, die beim Liegen oder beim Erwärmen in die gelbe Form übergehen. Beide Formen sind in Benzin schwer, in Benzol, Aether, Eisessig leicht löslich. Das p-Chinon löst sich im Wasser mit tief violetter Farbe, durch Zusatz von Mineralsäure verschwindet die Färbung sofort. Geht durch Erwärmen mit Alkali in Chloranilsäure über. — *Trichloroxyhydrochinon*,



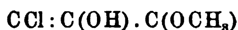


entsteht aus der obigen Verbindung beim Zusammenbringen mit schwefliger Säure. Lange Nadeln (aus heifsem Benzol); dicke, klare Krystalle (aus warmem Eisessig). Schmelzp. 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzin. Löst sich in Wasser farblos, beim Erhitzen tritt violette Färbung ein. Die Acetylverbindung, $C_{12}H_9O_6Cl_3$, krystallisirt aus Benzol-Benzin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 171°. — *Verbindung*,





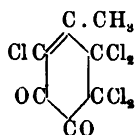
Entsteht durch Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_3O$, kann aber direct aus dem Methylat $C_6Cl_3(OCH_3)_4OH$ durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade dargestellt werden. Kurze, dicke, kaum gefärbte Nadeln (aus heifsem Benzol). Schmelzp. 159 bis 160°. Wasser löst bemerkbare Mengen, Benzin nur sehr wenig, Alkohol, Aether, Eisessig reichlich. Der Körper geht durch Kochen mit Wasser oder durch Säuren leicht in das Oxy-p-Chinon über. Bildet intensiv gelb gefärbte Salze; das Baryumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in goldgelben, glänzenden Täfelchen. Die *Acetylverbindung*, $C_{10}H_9O_5Cl_3$, bildet dicke, farblose Prismen oder Tafeln (aus Benzin). Schmelzp. 91. — *Trichlor-o-methoxyhydrochinon*,



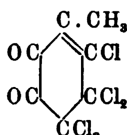


entsteht aus der Verbindung $C_6Cl_3(OCH_3)_2OH.O$ durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung. Krystallisirt aus Benzin-Benzol in compacten, harten, farblosen Krystallen, aus heifser, verdünnter Salzsäure und aus Eisessig in Nadeln. Schmelzp. 116°. Wird durch Salpetersäure zu Trichloroxy-p-chinon oxydirt. *Min.*

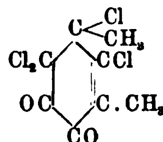
Th. Zincke. Ueber die Einwirkung von Chlor auf o- und p-Diamine. Ueberführung derselben in Diketone und Chinone[1]. — Die für die Darstellung gechlorter o-Diketone und o-Chinone geeignetste Methode der Chlorirung der salzsauren Salze von o-Amidophenolen liefert bei ihrer Anwendung auf die homologen Amidophenole der Benzolreihe in Folge der Bildung einer grofsen Menge harziger Nebenproducte weniger günstige Resultate. Viel besser gestalten sich dieselben, wenn an Stelle der o-Amidophenole die ebenso leicht zugänglichen o-Diamine in Form der salzsauren Salze angewendet werden. Letztere werden mit 7 bis 8 Thln. Eisessig übergossen, 1 Thl. concentrirte Salzsäure zugesetzt und unter Abkühlen Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit ganz gesättigt ist. Das Salz geht nach und nach unter Abscheidung von Salmiak in Lösung. Man läfst 24 Stunden stehen, giefst die Flüssigkeit vom Salmiak ab, destillirt im Wasserbade bei vermindertem Druck die Hälfte des Eisessigs und läfst verdunsten. Die letzte Reinigung kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Benzin geschehen. Auf diese Weise wurden die Diketochloride aus o-Diamidotoluol (1.2.4), aus dem o-Diamido-m-xylol (1.2.4.6) und aus o-Diamido-$\beta$-trichlortoluol in sehr guter Ausbeute dargestellt.



aus Diamido-toluol



aus $\beta$-Trichlor-toluol



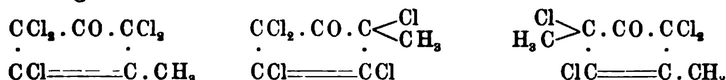
aus o-Diamido-m-xylol.

Das Diketochlorid aus o-Diamidopseudocumol hat sich bis jetzt nicht in reinem Zustande gewinnen lassen. Diese Verbindungen geben, wie sich nach den bei dem Hexachlor-o-diketo-R-hexen gemachten Erfahrungen erwarten liefs, bei der Reduction Homologe des Brenzcatechins, welche ihrerseits durch Oxydation die zugehörigen o-Chinone liefern. Aehnlich wie die o-Diamine verhalten sich die p-Diamine; so wurde ein p-Diketochlorid aus dem $\alpha$-Trichlortoluol (1.2.4.5, $CH_3$ an 1.) durch das p-Diamin dargestellt. Im Aeufseren gleichen die gewonnenen Diketochloride dem Hexachlordiketon, $C_6Cl_6O_2$; sie krystallisiren ebenfalls mit Wasser, verlieren dasselbe beim Liegen über Schwefelsäure und werden flüssig. Wesentlich unterscheiden sie sich aber von genanntem Keton durch ihr Verhalten gegen Alkali. Es ist z. B.

[1]) Ber. 27 560—562.

nicht möglich, das Diketon aus m-Xylol durch Alkali in eine Oxy-R-pentencarbonsäure überzuführen, es entsteht dabei eine indifferente Verbindung $C_{10}Cl_4(CH_3)_4O_2$. Die Verbindung aus o-Toluylendiamin giebt zwar eine Oxy-R-pentencarbonsäure, $C_5Cl_5(CH_3)OH.COOH$, dieselbe ist aber sehr unbeständig und geht rasch in einen Körper $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$ über. Nur das Diketochlorid aus $\beta$-Trichlortoluol geht glatt in eine Säure $C_5Cl_5(CH_3)OH.COOH$ über, aber auch diese Säure giebt wieder eine Verbindung $C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$, kein Indenderivat wie die Säure $C_5Cl_6(OH).COOH$. Umlagerungen der Diketochloride auf dem von Zincke und Küster angegebenen Wege waren nicht ausführbar. *Min.*

Th. Zincke. Ueberführung von o-Diketochloriden in gechlorte Keto-R-pentene durch Chlorkalk [1]). — Die vom Verfasser aus Diaminen dargestellten Diketochloride gehen durch Einwirkung von Chlorkalk in Keto-R-pentene über und zwar entstehen $\beta:\gamma$- und $\gamma:\gamma$-Verbindungen neben einander. Die gut krystallisirenden $\gamma:\gamma$-Ketone lassen sich leicht rein erhalten, die $\beta:\gamma$-Verbindungen nicht; diese können aber durch Spaltung mit Alkali in gechlorte Säuren mit zwei Doppelbindungen übergeführt werden, welche durch Reduction in ungesättigte Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ — Homologe der Aethylidenpropionsäure — übergehen. Zur Darstellung der Keto-R-pentene löst man das Diketochlorid in 5 Thln. Methylalkohol und läfst auf die Lösung Chlorkalk im Ueberschufs einwirken; man wendet eine wässerige Lösung an, welche etwa 5 Proc. ClOH enthält. Das Pentenderivat setzt sich bald ab und kann nach dem Ansäuern leicht durch Aether aufgenommen werden. Handelt es sich um Gewinnung von möglichst viel flüssigem Keton ($\beta:\gamma$), so setzt man der Methylalkohollösung $^1/_2$ Thl. Eisessig zu und läfst dann erst den Chlorkalk einwirken. Die $\gamma:\gamma$-Ketone werden aus heifsem Benzin umkrystallisirt. Auf diese Weise sind die folgenden drei $\gamma:\gamma$-R-Pentenderivate in reinem Zustande gewonnen:




während auf gewöhnlichem Wege die beiden $\beta:\gamma$-Ketone




[1]) Ber. 27, 562—564.

dargestellt worden sind. In ihren äufseren Eigenschaften gleichen die drei $\gamma:\gamma$-Ketone durchaus dem $\gamma:\gamma$-Keton $C_5Cl_6O$, sie sind aber viel weniger reactionsfähig. Die Einwirkung von Chlorkalk auf die Diketochloride erklärt Verfasser in der Weise, dafs zuerst durch Spaltung mittelst Kalkhydrat eine Oxypentencarbonsäure, $C_5X_6(OH)CO_2H$, entsteht, welche dann durch HClO oxydirt wird, eine Oxydation, die, wie Zincke und Küster gezeigt haben, immer zu $\gamma:\gamma$-Derivaten führt, was mit Chromsäure nicht der Fall ist. Aufser den Ketonen bilden sich bei der Chlorkalkeinwirkung noch Säuren, die wahrscheinlich der Fettreihe angehören. *Min.*

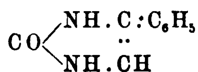
O. Wallach. Ueber Oxydationsproducte des Carvons[1]. — Durch Oxydation des Carvons hatte Verfasser früher zwei Säuren vom Schmelzp. ca. 185° resp. ca. 100° und einen neutralen Körper vom Schmelzp. 129° erhalten. Die hoch schmelzende Säure, $C_8H_{12}O_5$, schmilzt in reinem Zustande bei 192,5°; sie liefert ein weifses Silbersalz, $C_8H_{11}O_5Ag$, und bei der Destillation im Vacuum den neutralen Körper vom Schmelzp. 129° und von der Formel $C_8H_{10}O_4$. Die niedrigschmelzende Säure, $C_8H_{12}O_4$, ist mit Terpenylsäure isomer, schmilzt bei 94 bis 95° und liefert ein Silbersalz von der Formel $C_8H_{10}O_4Ag_2$. *Min.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Reindarstellung des Irisaromas (Irons). D. R.-P. Nr. 72840 vom 25. April 1893[2]. — Das riechende Princip der Iriswurzel ist von den Erfindern als ein nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetztes Keton, „Iron" genannt, ermittelt worden. Das alkoholische oder ätherische Extract der Iriswurzel wird der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat, welches neben Iron organische Säuren (wie Myristinsäure, Oelsäure u. s. f.), Methylester dieser Säuren, Alkohole höherer Reihen und kleine Mengen von Aldehyden enthält, wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung behufs Abtrennung der darin vorhandenen, freien Säuren mit verdünnter Alkalilauge ausgeschüttelt und der Rückstand in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung schwacher alkoholischer Alkalilauge ausgesetzt, wodurch die Verseifung der organischen Säureester erfolgt. Das in Wasser gegossene Product wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand dieses im Dampfstrom destillirt. Aus dem zuerst übergehenden Roh-Iron läfst sich nach Entfernung kleiner Mengen von Aldehyden sowie von anderen Verunreinigungen durch schwache Oxydations-

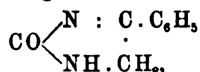
[1] Ber. 27, 1495—1496. — [2] Patentbl. 15, 104.

mittel das reine *Iron* mit Hülfe des Condensationsproductes mit Phenylhydrazin oder einem anderen substituirten Ammoniak abscheiden. Es siedet unter 16 mm Druck bei 144° und verbindet sich als Keton mit Phenylhydrazin (dagegen nicht mit Natriumbisulfit). Jodwasserstoffsäure führt das Iron bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{18}$ über, welcher unter 12 mm Druck bei 115 bis 120° siedet. *Min.*

Hans Rupe. Ueber Ureïde von α-Ketonalkoholen[1]). — Läfst man salzsaures Amidoacetophenon und cyansaures Kalium in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken, so erhält man nicht den Harnstoff, sondern gleich das um 1 Mol. Wasser ärmere Condensationsproduct desselben. Die Verbindung ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solventien (Eisessig ausgenommen) sehr schwer löslich und krystallisirt in seideglänzenden Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 260°. Löslich in verdünnter Natronlauge und durch Säuren daraus unverändert fällbar; leicht löslich auch in verdünnter, warmer Salzsäure. Mit Eisenchlorid giebt das Condensationsproduct eine tiefbraune Färbung, welche beim Kochen verschwindet. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen reducirt. Brom bildet ein Bromid vom Schmelzp. 185°, wasserfreie Salpetersäure ein Nitroderivat, das aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 160° krystallisirt und durch Auflösen in Natronlauge und Ansäuern in eine neue Verbindung (Nadeln aus Alkohol) vom Schmelzp. 213° übergeht. Das *Acetylderivat* des Condensationsproductes bildet glänzende Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 157°. Verfasser glaubt, dafs zuerst aus der tautomeren Form des Ketons die Verbindung




und dann durch Umlagerung das *Ureïd des Acetophenonalkohols*,




entstanden ist. — Amidocampher giebt mit cyansaurem Kalium den entsprechenden Harnstoff, welcher aus Benzol oder Aceton in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 169° krystallisirt. *Min.*

Arnold Voswinkel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Glycocollderivaten der Amidoacetophenone. D. R.-P. Nr. 75 915

[1]) Ber. 27, 582—584.

vom 16. Februar 1893[1]). — Man läfst auf die drei isomeren Chlor- oder Bromacetamidoacetophenone bei gewöhnlicher oder bei entsprechend erhöhter Temperatur überschüssiges wässeriges oder alkoholisches Ammoniak einwirken. Es entstehen so Glycocolle und Diglycocolle von der Formel z. B.: $(CO.CH_3).C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$ und $(CO.CH_3).C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_4.(CO.CH_3)$. Substituirt man das Ammoniak durch Dimethylamin, so erhält man Dimethylglycocoll, $(CO.CH_3).C_6H_4.NH.CO.CH_2.N(CH_3)_2$. Die Glycocollderivate der Amidoacetophenone sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, wohingegen die Diglycocolle und Dimethylglycocolle in Wasser sehr schwer löslich sind. Die Salze der Glycocollderivate der verschiedenen Amidoacetophenone sollen therapeutische Verwendung finden, da denselben eine ausgezeichnete hypnotische Wirkung zu eigen ist.

*Min.*

L. Rousset. Ueber das p-Amidoacetophenon und den secundären p-Amidophenyläthylalkohol[2]). — Verfasser hat das Verfahren zur Darstellung von *p-Amidoacetophenon* von Drewsen bezw. Klingel in folgender Weise modificirt. Man erhitzt acht Stunden im Oelbade und mit Rückflufskühler eine äquimolekulare Mischung von Acetanilid, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem und dann pulverisirtem Chlorzink, giefst dann das resultirende Oel in siedendes Wasser und stumpft die Säure nahezu mit Natronlauge ab. Nach dem Erkalten wird die weiche, abgeschiedene Masse in concentrirter Salzsäure gelöst und diese Lösung vier Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Die braune Flüssigkeit, die man so erhält, neutralisirt man mit Natron und destillirt das Anilin, das aus dem nicht in Reaction getretenen Acetanilid stammt, mit Wasserdampf ab. Nach dem Erkalten krystallisirt aus dem wässerigen Destillationsrückstande das p-Amidoacetophenon aus, während die Hauptmenge als braunes Oel sich abscheidet, das erst mit Aether behandelt und dann in Alkohol gelöst wird. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man die harzigen Bestandtheile durch Zusatz von Aether und reinigt nach dem Abdunsten des Aethers das erhaltene Oel durch Destillation im Vacuum. 135 g Acetanilid geben nach dieser Methode 35 bis 40 g p-Amidoacetophenon. Wird das p-Amidoacetophenon in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man neben einer noch nicht untersuchten, krystallinischen, schwer löslichen Substanz vom Schmelzp. 250° ein braunes Oel,

[1]) Patentbl. 15, 627. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 320—322.

das bei 18 mm Druck bei 190° übergeht, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, bei 93° schmilzt und den *secundären p-Amidophenyläthylalkohol* von der Formel $C_8H_{11}ON = NH_2.C_6H_4.CH(HO).CH_3$ darstellt. Dieser Alkohol ist löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Säuren, bildet ein Chlorhydrat und ein Platinsalz und liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die *Verbindung* $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH(CH_3).O.CO.CH_3$. Dieselbe bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 192°, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln. *Tr.*

Pietro Biginelli. Metaoxyacetophenon und Derivate[1]). — Durch die Einwirkung des Methylchloroforms auf Phenol bei Gegenwart von Aetzalkalien entsteht, wie der Verfasser früher gezeigt hat, das o-Oxyacetophenon, welches, wie andere orthosubstituirte Acetophenone, kein Oxim und kein Hydrazon zu liefern im Stande ist. Der Verfasser hat nun untersucht, ob die isomere Metaverbindung sich analog verhält. Verfasser geht aus von dem von Gevekoht früher dargestellten *m-Nitroacetophenon*, $C_8H_7O_3N$, welches bei der Nitrirung des Acetophenons entsteht, und führt dasselbe durch Zinn und Salzsäure in *m-Amidoacetophenon*, $C_8H_9ON$, über. Das salzsaure Salz krystallisirt in gelblichen, wasserlöslichen Blättchen, die sich bei 167 bis 168° zersetzen. Die durch Aetzalkalien daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Aether in strohgelben, bei 93 bis 94° schmelzenden Blättchen. Aus dem m-Amidoacetophenon entsteht durch Erhitzen mit Kaliumnitrit das bei 92 bis 93° schmelzende *m-Oxyacetophenon*, $C_8H_8O_2$, welches, in methylalkoholischer Lösung durch 2 proc. Natriumamalgam reducirt, den *secundären Oxyphenyläthylalkohol* vom Schmelzp. 116 bis 117° liefert. Das m-Oxyacetophenon liefert mit Phenylhydrazin ein ganz unbeständiges Hydrazon, das schon durch Spuren von Säuren verseift wird und deshalb nicht rein erhalten wurde. Daraus folgt, dafs die Hydroxylgruppe nicht, wie andere Substituenten, nur in der Orthostellung, sondern auch in der Metastellung auf die Hydrazon- resp. Oximbildung hemmend wirkt. *Mio.*

A. Wechsler. Zur Kenntnifs des Resacetophenons[2]). — Bei der Oxydation des Resacetophenons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Essigsäure gebildet. Desgleichen in geringer Menge (nicht etwa in einer der Abspaltung der Acetylgruppe entsprechenden Quantität) bei der Verseifung mit alkoholischer

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 437—444. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 239—248.

Kalilauge. *Dibromresacetophenon*, $C_8H_6O_3Br_2$, aus dem Keton und Brom in essigsaurer Lösung, bildet glänzende Kryställchen vom Schmelzp. 173 bis 174°. Das *Oxim des Resacetophenons*, $C_8H_8O_2(NOH)$, bildet kleine, schwach gelblich-grüne Krystalle vom Schmelzp. 198 bis 200° unter Zersetzung. *Diäthylresacetophenon*, $C_8H_6O(OC_2H_5)_2$, wird durch Wechselwirkung des Resacetophenonkaliums und Jodäthyls in alkoholischer Lösung dargestellt. Lange, nadelförmige, gypsähnliche, trikline Krystalle vom Schmelzp. 78°. Unlöslich in Wasser, in Alkalien und Alkalicarbonaten, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Löst sich in concentrirter Salpetersäure mit Grünfärbung und wird von concentrirter Salzsäure in einen Farbstoff übergeführt. Die Darstellbarkeit des Oxims und die Nichtabspaltbarkeit der Acetylgruppe durch verseifende Mittel stellen die Ketonnatur des Resacetophenons aufser Zweifel. *Min.*

Georg Gregor. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium [1]). — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Resacetophenonkalium erhielt Verfasser neben den von Wechsler dargestellten Diäthylproduct vom Schmelzp. 70° (nicht 78°) den in Kalilauge löslichen *Resacetophenonmonoäthyläther*, $C_8H_7O_2(OC_2H_5)$, welcher aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelp. 48° krystallisirt. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium in methylalkoholischer Lösung entsteht als Nebenproduct der in Kalilauge lösliche *Resacetophenonmonomethyläther*, $C_8H_7O_2 . OCH_3$, farblose Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 49°. Als Hauptproducte erhält man zwei in Kali unlösliche Körper, nämlich Resacetophenondimethyläther und Dimethylresacetophenon, welche durch ihre verschiedene Fällbarkeit durch Wasser aus Alkohol getrennt werden. Der *Resacetophenondimethyläther*, $C_8H_6O(OCH_3)_2$, wurde nicht ganz rein vom Schmelzp. 29 bis 32° erhalten. Das *Dimethylresacetophenon*, $C_8H_6O_2(CH_3)(OCH_3)$, krystallisirt aus heifsem Petroleumäther in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 80 bis 81° und färbt sich mit Eisenchlorid zuerst rosa, später rothviolett. In diesem Körper ist eine Methylgruppe direct an den Benzolring gelagert, während die andere in Form von Methoxyl vorhanden ist. *Min.*

M. Nencki. Ueber das Verhalten der aromatischen Oxyketone im Thierkörper [2]). — Vor längerer Zeit hat Verfasser gezeigt, dafs Acetophenon im Thierkörper zu Benzoësäure oxydirt und als Hippursäure ausgeschieden wird. Die neuen, gemeinschaft-

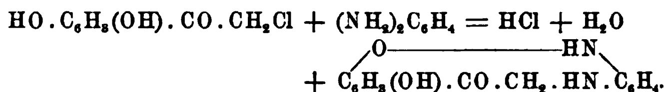
[1]) Monatsh. Chem. 15, 437—445. — [2]) Ber. 27, 2732—2736.

lich mit Rekowski und Koroltschuk angestellten Versuche mit Gallacetophenon, Resacetophenon und dem Paraoxypropiophenon haben ergeben, daſs diese Oxyketone im Thierkörper nicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydirt, sondern als Aetherschwefelsäure und in Verbindung mit Glycuronsäure ausgeschieden werden. *Resacetophenon*, $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{C}OCH_3)$, wird von mittelgroſsen Hunden in Dosen von 2 bis 4 g täglich, auch bei längerer Fütterung, gut vertragen. Aus dem Harne wurden isolirt *Resacetophenonschwefelsäure*, $C_6H_3(COCH_3)(OH)(OSO_3H)$ (als Kaliumsalz, Nadeln), und *Resacetophenonglycuronsäure*, $C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$, welche feine, weiſse Nadeln bildet und ein Kupfersalz, $C_{14}H_{14}O_9Cu + 4H_2O$ (blaſsblaue Nadeln), liefert. Gleichwie von Hunden wird auch von Kaninchen das Resacetophenon als Aetherschwefelsäure und mit Glycuronsäure gepaart ausgeschieden. Auch das durch Erhitzen von Propionsäure und Phenol mit Chlorzink dargestellte *Propionylphenol* oder *Paraoxypropiophenon*, $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CO\overset{4}{C}H_2CH_3)$, wird von Hunden und Kaninchen gut vertragen und als Aetherschwefelsäure und mit Glycuronsäure gepaart ausgeschieden. Mit dem *Gallacetophenon*, $C_6H_2(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{O}H)(\overset{3}{O}H)(C\overset{4}{O}CH_3)$, hat schon früher Rekowski Versuche angestellt und constatirt, daſs auch dieses Keton von Hunden und Kaninchen theilweise als Aetherschwefelsäure, theilweise mit Glycuronsäure gepaart ausgeschieden wird. Aus den Versuchen des Verfassers geht also hervor, daſs, sobald ein aromatisches Keton freie Hydroxyle enthält, wodurch die Möglichkeit einer Paarung mit Schwefelsäure oder Glycuronsäure gegeben ist, eine Oxydation der in ihm enthaltenen Seitenkette im Thierkörper nicht mehr stattfindet. *Min.*

S. Dzierzgowski. Zur Kenntniſs der aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone [1]). — In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Condensationsproducte der halogensubstituirten Fettsäuren mit Phenolen und über die basischen Producte, die durch Einwirkung verschiedener Amine auf diese Condensationsproducte entstehen [2]), hat Verfasser das Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine zu den Chloroxyketonen ermittelt. Nach Versuchen von J. Tschistowitsch ist es nur gelungen, die Verbindung aus o-Phenylendiamin mit dem Chloracetobrenzcatechin und Chloracetopyrogallol zu erhalten. Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:

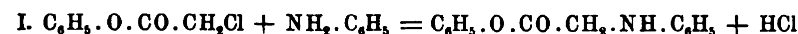
---

[1]) Ber. 27, 1983—1989. — [2]) JB. f. 1893, S. 1446 ff.

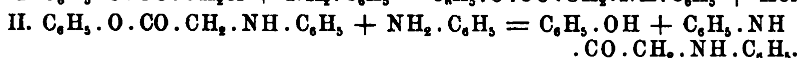


*Anhydrophenylendiimidoglycobrenzcatechin* bildet gelbe, nadelförmige Krystalle, ist in Alkohol und Essigsäure ziemlich löslich, fast gar nicht in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und zersetzt sich bei ca. 245°, ohne zu schmelzen. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist der Körper schwer, dagegen leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure. Das *Acetylderivat*, $C_{16}H_{17}O_3N_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 141°. — *Anhydrophenylendiimidoglycopyrogallol*, aus o-Phenylendiamin und Chlorgallacetophenon, krystallisirt aus Eisessig in bräunlich gefärbten Nadeln und zersetzt sich bei 290°, ohne zu schmelzen. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser in rothen Nadeln gefällt. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{16}O_6N_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 143°. — Das aus Anilin und Chloracetobrenzcatechin erhaltene Anilid giebt ein *Sulfat*, $[C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2.NH.C_6H_5]_2SO_4H_2$ (farblose Nadeln vom Schmelzp. 208°), welches mit Natriumnitritlösung Phenol und *Pyrocatechuglycophenyltriazin*, $(HO)_2C_6H_3.CO.CH_2.N(C_6H_5).N:N.CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$, liefert. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln, die bei 115° unter Zersetzung schmelzen. Das Triazin löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich gut in kochendem, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Wird beim Erwärmen mit Alkalien oder mit Mineralsäuren unter Bildung von salpetriger Säure gespalten. — Aus Toluidglycobrenzcatechin erhält man das homologe *Pyrocatechuglycotolyltriazin*, $C_{23}H_{21}O_6N_3$, welches aus verdünntem Alkohol in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 120° (unter Zersetzung) krystallisirt. — *Rhodanglycobrenzcatechin*, $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2.S.C\vdots N$, entsteht aus Chloracetobrenzcatechin mit Ammonium- oder Kaliumrhodanat in concentrirter, wässeriger Lösung. Farblose Prismen aus heifsem Wasser. Schmelzp. 147 bis 150°. Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und Alkohol, weniger in Benzol, Chloroform und Aether. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Das auf gleiche Weise dargestellte *Rhodanglycopyrogallol*, $C_9H_7O_4NS$, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 196°. — Bei der Einwirkung der Amine auf die Chloressigsäureester wird Chlor leicht durch das basische Radical ersetzt; gleichzeitig aber wirkt ein zweites Molekül der Base verseifend ein,

so dafs in letzter Instanz nur substituirte Glycocolle erhalten werden:



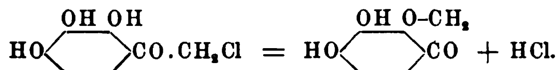
I. $C_6H_5.O.CO.CH_2Cl + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.O.CO.CH_2.NH.C_6H_5 + HCl$



II. $C_6H_5.O.CO.CH_2.NH.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.OH + C_6H_5.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$.

Durch Einwirkung von Anilin auf Phenol- oder Hydrochinonchloressigsäureester erhält man eine und dieselbe Substanz, d. h. *Phenylglycocollanilid*, $C_{14}H_{14}ON_2$. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 111°. — Der *Acetobrenzcatechindimethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)_2.CO.CH_3$, ist identisch mit dem *Acetoveratron* von Neitzel[1]) und bildet farblose, rhombische Krystalle. Schmelzp. 48°, Siedep. 207° bei 5 mm Druck. Das vom Verfasser dargestellte *Acetobrenzcatechin* ist mit dem *Acetoprotocatechon* von Neitzel identisch. *Min.*

M. Nencki. Ueber die Stellung der Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol[2]). — Den zwei stellungsisomeren Carbonsäuren des Pyrogallols, der Gallussäure und der Pyrogallolcarbonsäure entsprechen zwei isomere Gallacetophenone. Verfasser hat zwei Thatsachen ermittelt, welche dafür sprechen, dafs sowohl in dem *Gallacetophenon*, dem *Chlorgallacetophenon* als auch dem *Gallobenzophenon* (*Trioxybenzophenon* aus Pyrogallol und Benzoësäure) die Seitenketten dem Hydroxyl benachbart sind, d. h. die gleiche Stellung einnehmen, wie das Carboxyl in der Pyrogallolcarbonsäure. Die zuerst von Sennhofer und Brunner dargestellte Pyrogallolcarbonsäure giebt, in kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Spuren von Salpetersäure eine charakteristische violette Färbung. Die gleiche Reaction geben das Gallacetophenon, das Chlorgallacetophenon und das Gallobenzophenon; zweckmäfsig ist es, stark verdünnte Lösungen anzuwenden. Die zweite Thatsache, die dafür spricht, dafs in den genannten Ketonen das Säureradical die dem Hydroxyl benachbarte Stellung einnimmt, ist das Verhalten des Chlorgallacetophenons beim Kochen mit Calciumcarbonat. Unter Abspaltung von Salzsäure geht das Chlorketon in das Anhydroglycogallol über, entsprechend der Gleichung:




*Chloracetopyrocatechon*, $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{C}O.CH_2Cl)$, in welchem das Chloracetyl die para-meta-Stellung zu den Hydroxylen einnimmt, giebt keine dem Anhydroglycogallol analoge Verbindung,

---

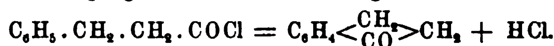
[1]) Ber. 24, 2863; JB. f. 1891, S. 1389 f. — [2]) Ber. 27, 2737—2738.

offenbar weil die Chloracetylgruppe zu keinem der beiden Hydroxyle in der ortho-Stellung sich befindet. *Min.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Bisulfitverbindungen des o-Nitrophenylmilchsäureketons. D. R.-P. Nr. 73 377 vom 8. Januar 1893[1]). — Erwärmt man 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Natriumbisulfit, so findet bei 50 bis 55° fast augenblicklich Lösung statt, während oberhalb dieser Temperatur das gelöste Keton sich emulsionsartig wieder abscheidet. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Paste von kleinen Kryställchen. Die letzteren sind in dieser Form, sowie auch nach dem Trocknen in kaltem Wasser leicht löslich. *Min.*

F. Stanley Kipping. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid. Eine Berichtigung[2]). — Das *Keton*, $C_{14}H_{20}O$, welches der Verfasser beschrieben hat, ist ein *p-Heptyltoluol* der Formel $C_6H_{13}.CO.C_6H_4.CH_3$ und entsteht nicht aus Heptylchlorid allein, sondern war unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid gebildet worden, weil zufällig das als Verdünnungsmittel angewandte Petroleum Toluol enthielt. Bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt das Keton ein Gemisch von Terephtalsäure und p-Toluylsäure nebst einem wahrscheinlich aus Capronsäure bestehenden Oel. Die schwer lösliche Säure, der früher fälschlich die Formel $C_{18}H_{10}O_6$ zugeschrieben wurde, ist also Terephtalsäure. Erhitzt man das Oxim des Ketons mit Schwefelsäure auf 100°, so wird es in eine bei 78 bis 79° schmelzende, krystallinische Substanz, das *Heptyl-p-toluidid*, $C_6H_{13}.CO.NH.C_6H_4.CH_3$, verwandelt, welche, mit Salzsäure bei 180° hydrolysirt, Heptylsäure und p-Toluidin giebt. *Min.*

F. Stanley Kipping. α-Hydrindon und seine Derivate[3]). — Verfasser beschreibt zunächst die Gewinnung des Ausgangsmaterials, des *Phenylpropionylchlorids*, $C_9H_9OCl = C_6H_5.CH_2.CH_2.COCl$, welches eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit bildet, die bei 125 bis 126° unter 33 mm Druck siedet. Die Bildung des Hydrindons erfolgt gemäfs der Gleichung:

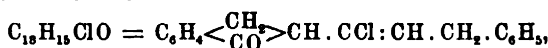


$$C_6H_5.CH_2.CH_2.COCl = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2 + HCl.$$

Zur Darstellung des Hydrindons löst man Phenylpropionylchlorid (25 g) in 40 g Petroläther vom Siedep. 60 bis 70°, fügt 25 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und erhitzt am Rückflufs-

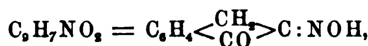
[1]) Patentbl. 15, 241. — [2]) Chem. News 69, 201. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 480—503.

kühler unter häufigem Umschütteln bei Wasserbadtemperatur. Nach vollendeter Umsetzung wird das kalte Reactionsproduct mit Wasser behandelt und dann mit Wasserdampf destillirt, wobei zunächst der Petroläther, dann aber das Hydrindon als öliger, beim Erkalten fest werdender Körper übergeht. Von beigemengter Phenylpropionsäure wird das Product durch Schütteln mit Sodalösung befreit. Die Ausbeute beträgt ca. 60 Proc. In dem Destillationsrückstande ist neben Phenylpropionsäure eine Verbindung das *Phenylchlorpropylenhydrindon*,



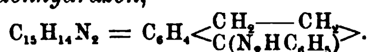
$$C_{18}H_{15}ClO = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH.CCl:CH.CH_2.C_6H_5,$$

enthalten, die glänzende, farblose Tafeln vom Schmelzp. 81 bis 82° bildet und ein *Oxim*, $C_{18}H_{15}Cl(NOH)$ (farblose Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 163 bis 164°), liefert. Das oben erwähnte *α-Hydrindon* oder *α-Ketohydrinden*, $C_9H_8O$, ist identisch mit dem von Gabriel und Hausmann, sowie von König beschriebenen Producte. Die Molekularrotation für die geschmolzene Verbindung beträgt 13,657 bei 50,1°. Wird das bereits bekannte Oxim des Hydrindons, $C_9H_9NO$ (Schmelzp. 143 bis 144°), mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht, neben anderen noch nicht näher untersuchten Producten, Hydrocarbostyril. Ein *Isonitrosohydrindon*,



$$C_9H_7NO_2 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:NOH,$$

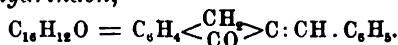
erhält man, wenn man eine concentrirte, wässerige Natriumnitritlösung zu der Lösung des Ketons in Eisessig giebt. Gelbe Nadeln oder Prismen aus Benzol. Schmelzp. 218 bis 220° unter Zersetzung. *Hydrindonhydrazon*,



$$C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4<^{CH_2 — CH_2}_{C(N_2HC_6H_5)}>.$$

Hellgelbe Tafeln oder Prismen aus Petroläther. Als aus diesem Hydrazon durch Erhitzen desselben mit Salzsäure in Eisessiglösung das Keton regenerirt werden sollte, entstand ein Körper, $C_{15}H_{11}N$, der zweifellos identisch ist mit *o-Benzyleninden*, das Hausmann beschrieben hat. *Nitrohydrindon*, $C_9H_7NO_3$, gewinnt man durch Einwirkung von Salpetersäure (1,5) auf das Keton in der Kälte. Lange, dünne Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 77 bis 78°. Wird das Keton mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht das *Anhydrobishydrindon*, $C_{18}H_{14}O$, welches blafsgelbe Nadeln oder Prismen (aus Essigäther) vom Schmelzp. 142 bis 143° darstellt und sich mit Brom zu *Bromanhydrobishydrindon*, $C_{18}H_{13}BrO$, vom Schmelzp. 194 bis 195°

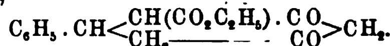
umsetzt. Mit Benzaldehyd condensirt sich das Hydrindon zu *β-Benzyliden-α-hydrindon*,



$$C_{16}H_{12}O = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_5.$$

Blafsgelbe Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 109 bis 110°. Dieses Benzylidenhydrindon addirt Brom und giebt ein *Benzylidenhydrindondibromid*, $C_{16}H_{12}Br_2O$. Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°. Verfasser stellte noch das *Monobromhydrindon*, $C_9H_7BrO$, vom Schmelzp. 38 bis 39°, sowie die schon bekannten Dihalogensubstitute, das Dibromhydrindon sowie das Dichlorhydrindon dar. *Tr.*

D. Vorländer. Ueber die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenaceton[1]). — Verfasser erhielt durch Einwirkung von Natriummalonester auf Benzylidenaceton eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ d. h. Malonester + Benzylidenaceton — Alkohol, welche bereits Michael und Freer[2]) aus Acetessigester und Zimmtsäureester dargestellt haben. Verfasser nennt die Verbindung *Phenyldihydroresorcylsäureester*,



$$C_6H_5.CH<^{CH(CO_2C_2H_5).CO}_{CH_2\text{———}CO}>CH_2.$$

Die Identität der Verbindung mit Michaels $C_{15}H_{16}O_4$ folgt aus dem directen Vergleich beider und aus der Untersuchung der Spaltungsproducte. Der Ester krystallisirt aus Alkohol oder aus siedendem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 143° (Schmelzp. 144 bis 145°, Michael). Er löst sich leicht in Aceton und Essigäther, reichlich in Chloroform, Benzol und Eisessig, kaum in Petroläther und kaltem Wasser. Er wird von ätzendem und kohlensaurem Alkali leicht aufgenommen, liefert ein leicht zersetzliches Silbersalz und mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin amorphe Producte. Durch Verseifung des Esters mit Sodalösung erhält man *Phenyldihydroresorcylsäure*, Blättchen vom Schmelzp. ca. 98°, welche schon bei dieser Temperatur Kohlensäure verliert, um in *Phenyldihydroresorcin*,



$$C_6H_5.CH<^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}>CH_2,$$

überzugehen. Letzteres stellt man am besten dar durch Kochen des Phenyldihydroresorcylsäureesters mit Natriumcarbonatlösung am Rückflufskühler. Die Phenyldihydroresorcylsäure, die gleichzeitig entsteht, zersetzt man durch Kochen mit Wasser, bis die Kohlendioxydentwickelung aufhört. Phenyldihydroresorcin krystallisirt

[1]) Ber. 27, 2053—2058. — [2]) J. pr. Chem. [2] 43, 390; JB. f. 1891, S. 1922 f.

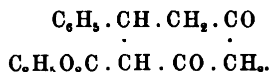
aus siedendem Wasser in glänzenden, weifsen Blättchen, ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigäther und warmem Eisessig, weniger in Aether, Benzol und Chloroform, gar nicht in kaltem Wasser und Petroläther. Schmelzp. 184° unter Zersetzung. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Diphenyl. Das *Dioxim* bildet Krystalle vom Schmelzp. 177°; es ist in Alkalilauge löslich, wird von Alkohol und Aceton leicht aufgenommen, kaum von kaltem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol. — Durch Kochen des Phenyldihydroresorcins und des Phenyldihydroresorcylsäureesters mit Salzsäure entsteht *β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, lange Prismen vom Schmelzp. 83°. Diese Säure wird von Aceton, Essigäther, Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen, löst sich auch in Chloroform, Benzol und Wasser, kaum in Petroläther. Wie Benzylidenaceton reagiren auch andere ungesättigte Ketone leicht mit Malonester. Das Dibenzylidenaceton verbindet sich sogar mit 2 Mol. Malonester. Eine Condensation durch Alkoholabspaltung tritt jedoch nur dann glatt ein, wenn die Gruppe $.CO.CH_3$ vorhanden ist. Aus Benzylidenaceton und Cyanessigester entsteht das *Nitril der Phenyldihydroresorcylsäure*,



$$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(CN).CO\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH_2,$$

welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 175° krystallisirt. Aus Benzylidenaceton und Acetessigester erhält man neben einem Oel einen Ester von der Formel $C_{16}H_{18}O_3$, der aus Alkohol in kurzen Prismen vom Schmelzp. 94° krystallisirt. *Min.*

Arthur Michael. Ueber die Einwirkung von Natriummalonäthylester auf Benzalaceton[1]). — Bei dieser Einwirkung entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ vom Schmelzp. 144 bis 145°, welche mit dem vom Verfasser früher[2]) aus Natriumacetessigester und Zimmtsäureäthylester erhaltenen Körper identisch ist. In Anbetracht der neuen Synthese ist die früher vorgeschlagene Constitution nicht mehr zulässig. Verfasser ertheilt jetzt dem Körper die Formel:

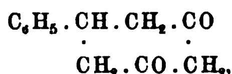


$$\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2.CO\\C_2H_5O_2C.CH.CO.CH_2.\end{matrix}$$

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht das Monohydrazon, $C_{15}H_{16}O_3:N_2HC_6H_5$, welches aus Aceton in mikroskopischen, vierseitigen, farblosen Blättchen krystallisirt. Durch Verseifung des

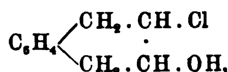
[1]) Ber. 27, 2126—2130. — [2]) J. pr. Chem. [2] 35, 356; JB. f. 1887, S. 1542 f.

*Phenylmetadiketohexamethylencarbonsäureäthylesters*, $C_{15}H_{16}O_4$, mit Kalilauge entsteht nach der Gleichung: $C_{15}H_{16}O_4 + H_2O = C_{12}H_{12}O_2 + C_2H_5.OH + CO_2$ *Phenyldihydroresorcin (Phenylmetadiketohexamethylen)*,

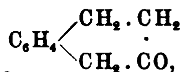


Blättchen vom Schmelzp. 183 bis 185°, welche beim Kochen mit wässerigem Kali die Ketonsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$, liefern. *Min.*

Eug. Bamberger und A. Vofs. Ueber Ketotetrahydronaphtalin[1]). — Tetrahydronaphtylenchlorhydrin,



liefert beim Behandeln mit Chinolin oder bei der Destillation im luftverdünnten Raume über Magnesiumcarbonat *Ketotetrahydronaphtalin*,



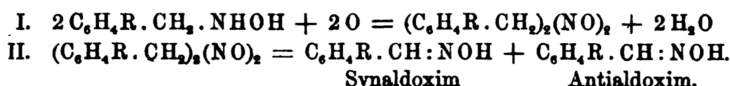
welches ein erfrischend riechendes, farbloses, lichtbrechendes Oel bildet. Erstarrt in der Kälte zu einer weifsen Krystallmasse. Schmelzp. 18°. Siedep. 138° bei 16 mm Druck. Liefert mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung (Blättchen). Das *Phenylhydrazon* bildet atlasglänzende, weifse Schüppchen vom Schmelzp. 107,5 bis 108° und ist in Aether, Benzol, Chloroform und heifsem Alkohol leicht löslich. Das *Oxim* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 87,5 bis 88°. *Min.*

W. Platner. Ueber Benzophenonoxim aus Bisnitrosylbenzhydryl; mitgetheilt von Robert Behrend[2]). — Die von Behrend in Gemeinschaft mit E. König[3]) und Nissen[4]) ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dafs das $\beta$-Benzylhydroxylamin und dessen im Benzolkern substituirte Derivate durch Oxydationsmittel in Bisnitrosylbenzyl und dessen Substitute übergeführt werden. Diese dimolekularen Polymeren der entsprechenden Benzaldoxime zerfallen bei der Behandlung mit wässerigen Alkalien

---

[1]) Ber. 27, 1547—1548. — [2]) Ann. Chem. 278, 359—372. — [3]) Daselbst 263, 209 u. 339; JB. f. 1891, S. 1229 u. 1233 ff. — [4]) Ann. Chem. 269, 390; JB. f. 1892, S. 1379.

in zwei Moleküle der zugehörigen Benzaldoxime, derart, dafs stets das Syn- und das Antialdoxim neben einander entstehen:

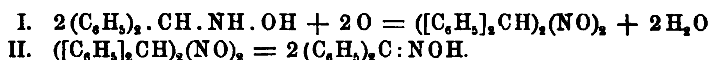


I. $2\,C_6H_4R.CH_2.NHOH + 2\,O = (C_6H_4R.CH_2)_2(NO)_2 + 2\,H_2O$

II. $(C_6H_4R.CH_2)_2(NO)_2 = C_6H_4R.CH{:}NOH + C_6H_4R.CH{:}NOH.$

Synaldoxim — Antialdoxim.

Nach vorliegender Untersuchung gelangt man vom β-Benzhydrylhydroxylamin in analoger Weise zum Benzophenonoxim, welches nur in einer Form (Schmelzp. 140°) entsteht:



I. $2\,(C_6H_5)_2.CH.NH.OH + 2\,O = ([C_6H_5]_2CH)_2(NO)_2 + 2\,H_2O$

II. $([C_6H_5]_2CH)_2(NO)_2 = 2\,(C_6H_5)_2C{:}NOH.$

Nach verschiedenen mifslungenen Versuchen gelang schliefslich die Darstellung des *β-Benzhydrylhydroxylamins* durch Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Acetoxim bei Gegenwart von starker Essigsäure: $(C_6H_5)_2CHBr + (CH_3)_2C{:}NOH + H_2O = (C_6H_5)_2 .CH.NHOH.HBr + (CH_3)_2CO$. Möglicher Weise bewirkt die Essigsäure eine theilweise Spaltung des Acetoxims in Aceton und essigsaures Hydroxylamin und findet dann Reaction zwischen dem Diphenylbrommethan und dem Acetat statt. Zur Darstellung werden 30 g Diphenylbrommethan mit 13 g Acetoxim, 30 g Eisessig und 10 g Wasser in einem Becherglase bis zum Kochen erhitzt und darauf bei etwas niedrigerer Flamme auf die Hälfte eingedampft. Alsdann verdampft man auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung einer zähen Masse. Der Rückstand wird mit Aether und Wasser aufgenommen. Die wässerige Schicht wird filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, nochmals mit Aether gewaschen, wieder in Wasser gelöst und mit neutralem Ammonoxalat gefällt. Das *neutrale oxalsaure β-Benzhydrylhydroxylamin*, $(C_{13}H_{11}NHOH)_2H_2C_2O_4$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 171°. Das freie *β-Benzhydrylhydroxylamin*, $C_{13}H_{11}NHOH$, aus dem Oxalat mit Sodalösung erhalten, krystallisirt aus Aether in flachen Prismen vom Schmelzp. 78°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{11}NH.OH.HCl$, krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 172°. — *Nitroso-β-benzhydrylhydroxylamin*, $(C_6H_5)_2 CH.N(NO)OH$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzhydrylhydroxylamin. Es bildet Krystalle vom Schmelzp. 84 bis 85° und giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht. Löst man das Nitrosobenzhydrylhydroxylamin in Aether und versetzt mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so erhält man *Bisnitrosylbenzhydryl*, $([C_6H_5]_2CH)_2(NO)_2$, welches durch Lösen in

Chloroform und Ueberschichten mit Aether in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 120° krystallisirt. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Chloroforms. Bei der Darstellung des Bisnitrosylbenzhydryls entsteht als Nebenproduct *Benzhydroläther*, $C_{26}H_{22}O$, vom Schmelzp. 108 bis 109°. Durch Behandeln des Bisnitrosylbenzhydryls mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur entsteht *Benzophenonoxim* vom Schmelzp. 140°. *Min.*

A. F. Hollemann. Freiwillige Zersetzung des Oxims des Benzophenons [1]). — *Benzophenonoxim*, sorgfältig gereinigt und vom Schmelzp. 140°, wurde in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel in zerstreutem Tageslichte aufbewahrt. Nach Ablauf eines Monats erschienen die Krystalle gelb gefärbt und begannen flüssig zu werden; zugleich roch der Inhalt der Flasche stark nach Salpetersäure. Nach zwei Monaten waren die Krystalle ganz verflüssigt. Durch Destillation im Vacuum erhielt man labiles Benzophenon, welches in Berührung mit einem Benzophenonkrystall sofort in die stabile Form übergeht. Salpetersäure wurde gleichfalls nachgewiesen. Benzophenonoxim mit trockener Kohlensäure in einer Röhre eingeschmolzen, erschien nach drei Monaten schwach gefärbt, aber sonst unverändert. *Min.*

W. Staedel. Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons [2]). — o-Nitrodiphenylmethan nach Geigy und Königs [3]) liefert beim Nitriren das bei 118° schmelzende *α-Dinitrodiphenylmethan*, ($NO_2 : CH_2 : NO_2 = 4:1:2$). Das o-Nitrobenzophenon, aus obigem Methan durch Oxydation erhalten, liefert beim Nitriren *ε-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 126°) und *γ-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 188°) von der resp. Stellung 3:1:2 und 2:1:2 ($NO_2 : CO : NO_2$). Paranitrodiphenylmethan giebt *α-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzp. 183°) und *δ-Dinitrodiphenylmethan* (Schmelzp. 118°), ersteres von der Stellung 4:1:4. Das Paranitrobenzophenon giebt *α- und δ-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 189° und 196°, Stellung 4:1:4 und 4:1:2) und ein noch nicht beschriebenes *Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 172°, Stellung 3:1:4). Aus m-Nitrodiphenylmethan, durch Condensation von m-Nitrobenzylalkohol mit Benzol dargestellt [4]), entsteht das dem bei 172° schmelzenden Dinitrobenzophenon entsprechende *Dinitrodiphenylmethan* vom Schmelzp. 101 bis 102°. Die Nitrirung von m-Nitro-

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 429—432. — [2]) Ber. 27, 2109—2112. — [3]) Ber. 18, 2400; JB. f. 1885, S. 1642 f. — [4]) Becker, Ber. 15, 2040; JB. f. 1882, S. 468 f.

benzophenon giebt *β-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 148 bis 149°, Stellung 3:1:3) neben dem *ε- oder 3:1:2-Dinitrobenzophenon* und dem *3:1:4-Dinitrobenzophenon. 2:1:2 oder γ-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 188°) läfst sich durch Reduciren, Diazotiren und Umkochen in Xanthon verwandeln. *Mg.*

Wilhelm Staedel. Constitution der isomeren symmetrischen Biderivate des Diphenylmethans und Benzophenons[1]). — Der Abhandlung geht folgende Tabelle als Zusammenfassung des schon Bekannten voraus:

| | α p-p | β m-m | γ o-o | δ o-p | ε o-m | ξ m-p |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dinitrodiphenylmethan | 183° | 172°[2]) | — | 118° | — | 101—102° |
| Diamidodiphenylmethan | 85° | 47—48°[3]) | — | 88° | — | 89—90°[4]) |
| Diacetdiamidodiphenylmethan | 228° | — | — | 218—219° | — | — |
| Dioxydiphenylmethan | 158° | — | — | — | — | — |
| Dinitrobenzophenon | 189° | 148—149° | 188° | 196—197° | 126° | 172° |
| Diamidobenzophenon | 239° | 171° | 134—135° | 128—129° | 80° | 126° |
| Diacetdiamidobenzophenon | 235° | 227° | 168° | 128—129° | 167° | — |
| Dioxybenzophenon | 210° | 162—163° | 59—60°[5]) | 142°[6]) | 121—122° | 198° |

Wenn die Nitrirung des Diphenylmethans durch allmähliches Eintragen in das Fünf- bis Sechsfache der mit Eis gekühlten Salpetersäure vorgenommen wurde, so wurden erhalten aus 400 g:

| | | |
|---|---|---|
| 160 g | Diparadinitrodiphenylmethan | 183° |
| 7 g | o-p-Dinitrodiphenylmethan | 118° |
| 40 g | Tetranitrodiphenylmethan | 172° |
| 70 g | Trinitrodiphenylmethan | 109—110°. |

Mit weniger Salpetersäure und sehr sorgfältiger Kühlung entsteht weniger hochnitrirtes Product und mehr o-p-Dinitrodiphenylmethan. Zur Nitrirung der isomeren Mononitrodiphenylmethane wurde das o-Derivat durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid

[1]) Ann. Chem. 283, 149—161. — [2]) Gattermann u. Rüdt, Ber. 27, 2295; dieser JB., S. 1400 f.; M. Schöpff, Ber. 27, 2321; dieser JB., S. 1331. — [3]) M. Schöpff, Ber. 27, 2321; dieser JB., S. 1331. — [4]) Gattermann u. Rüdt, Ber. 27, 2294; dieser JB., S. 1400 f. — [5]) Richter, J. pr. Chem. [2] 28, 285; JB. f. 1883, S. 986 f. — [6]) Gräbe u. Eichengrün, Ann. Chem. 269, 320, geben 148° an; JB. f. 1892, S. 1575.

auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt. Es ist ölig. Es giebt bei der Nitrirung *sym.-o-p-Dinitrodiphenylmethan*, neben 40 bis 45 Proc. unkrystallisirbaren Nebenproducten. Metanitrobenzylalkohol (im reinen Zustande ein fester Körper von 27° Schmelzpunkt) vereinigt sich in concentrirter Schwefelsäure sehr glatt mit Benzol zu dem m-Nitrodiphenylmethan. Bei der Nitrirung in Eisessig liefert es hauptsächlich *m-p-Dinitrodiphenylmethan* vom Schmelzp. 101 bis 102° (Gattermann 103 bis 104°). *Paranitrodiphenylmethan* wird am bequemsten wie das o-Derivat mit p-Nitrobenzylchlorid bereitet, schmilzt bei 31 bis 33° und giebt bei der Nitrirung glatt das *Diparadinitrodiphenylmethan* und etwas weniger sym.-o-p-Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzp. 183 und 118°. Aus diesen Nitrokörpern wurden die Amido-, Acetamido-, sowie Dioxykörper der Tabelle in üblicher Weise erhalten. Das p-Dioxydiphenylmethan liefert ein schönes Nitroproduct vom Schmelzp. 224°. Bei der Nitrirung des Benzophenons entsteht *sym.-di-m-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 148 bis 149°) neben dem *sym.-di-o-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 188°) und etwas *sym.-o-m-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 126°) im Verhältniss von etwa 3:1:2. Die drei Mononitrobenzophenone wurden durch Oxydation der entsprechenden Diphenylmethankörper erhalten; von ihnen liefert das o-Nitrobenzophenon durch Nitrirung zunächst *sym.-Diorthodinitrobenzophenon* (Schmelzp. 188°), *sym.-o-m-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 126°) und Spuren von *sym.-o-p-Dinitrobenzophenon* (Schmelzp. 196 bis 197°). Vom m-Nitrobenzophenon leiten sich ab die Dinitroproducte *sym.-di-m-Dinitrobenzophenon*, Schmelzp. 148 bis 149°, *sym.-o-m-Dinitrobenzophenon*, Schmelzp. 126°, und Spuren des *sym.-m-p-Dinitrobenzophenons*, Schmelzp. 172°. Letzteres entsteht als Hauptproduct bei der Nitrirung des p-Nitrobenzophenons neben der $\alpha$- und $\delta$-Verbindung vom Schmelzp. 189° und 196 bis 197°. Dinitrobenzophenone werden auch durch Oxydation von Dinitrodiphenylmethanen erhalten, so schon vor längerer Zeit das Diparadinitrobenzophenon aus dem Methanderivat vom Schmelzp. 183°. Ebenfalls erhielt man auf diese Weise das bei 196 bis 197° schmelzende sym.-o-p-Dinitrobenzophenon aus dem Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzp. 118°, und das bei 172° schmelzende Dinitrobenzophenon aus dem bei 101 bis 102° schmelzendem sym.-m-p-Dinitrodiphenylmethan. Die Darstellung der entsprechenden Diamidobenzophenone bietet keine Schwierigkeit; die Schmelzpunkte finden sich in der Tabelle. Ein Nitroamidobenzophenon vom Schmelzp. 116° entsteht durch unvollkommene Reduction des sym.-o-m-Dinitrobenzophenon. Dioxy-

benzophenone werden sowohl aus den entsprechenden Diphenylmethanderivaten, wie durch Diazotiren und Umkochen aus Diamidobenzophenonen hergestellt. Bei dem Versuche zur Darstellung des sym.-o-Dioxybenzophenons aus dem bei 134° schmelzenden Diamidobenzophenon entsteht als Nebenproduct Xanthon (Schmelzp. 173°), als Hauptproduct ein Körper vom Schmelzp. 115°, welcher jedoch nicht die Zusammensetzung eines Dioxybenzophenons, sondern des Xanthons besitzt und dessen Natur noch aufzuklären bleibt. Dagegen liessen sich das *sym.-o-p-Dioxybenzophenon* (Schmelzp. 142°), das *sym.-o-m-Dioxybenzophenon* (Schmelzp. 126°), das *sym.-m-p-Dioxybenzophenon* (Schmelzp. 197°) aus den zugehörigen Diamidoverbindungen erhalten. Bei der Darstellung des m-o-Dioxybenzophenons wurde ein bei 180° schmelzendes Nebenproduct erhalten, das eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 154° lieferte. Das sym.-o-p-Dioxybenzophenon ist identisch mit dem sogenannten Salicylphenol von Michael, jedoch entsteht unter Michael's Bedingungen zuweilen unerklärter Weise auch die Diparaverbindung vom Schmelzp. 210°. Die Schmelzpunkte der Dioxybenzophenone sind am niedrigsten bei Orthoverbindungen, am höchsten bei Paraverbindungen und in der Mitte bei Metaverbindungen. *Mg.*

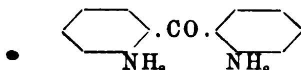
Wilhelm Staedel. Dinitro-, Diamido- und Dioxybenzophenone[1]. — 1. Nitrirung des Benzophenons. Benzophenon wurde mit Salpetersäure von der Dichte 1,53 bei höchstens 60° nitrirt und der mit Wasser und Alkohol ausgezogene Rückstand aus Eisessig und pyrrolfreiem Toluol umkrystallisirt. Es krystallisiren aus genügend verdünnter Toluollösung zuerst *sym.-di-o-Dinitrobenzophenon* in (sechsseitigen) nadel- oder säulenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 188° (bei langsamem Verdunsten auch in sechsseitigen Pyramiden), dann gemeinsam, aber durch den Habitus wohl unterscheidbar, das *sym.-di-m-Dinitrobenzophenon* in breiten, gelblichen Tafeln mit diagonaler Zeichnung und dem Schmelzp. 148 bis 149° und der *sym.-o-m-Dinitrokörper* vom Schmelzp. 126°, in sehr glänzenden, farblosen, flächenreichen, rhombischen Säulen. Das Mengenverhältniss der drei Verbindungen ist annähernd wie 1:3:2. 2. Nitrirung der Nitrobenzophenone: Aus 50 g *o-Nitrobenzophenon* wurden 59 g Dinitrokörper erhalten und aus diesen 17 g der Di-o-Verbindung (Schmelzp. 188°), 37 g des o-m-Productes (Schmelzp. 126°) und 0,5 g des sym.-o-p-Körpers (Schmelzp. 196 bis 197°) abgesondert. *m-Nitrobenzophenon* wurde aus m-Nitro-

[1]) Ann. Chem. 283, 164—180.

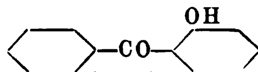
diphenylmethan durch Chromsäure in Eisessig als farblose Nadeln vom Schmelzp. 94° erhalten; es ist mäfsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die mühsame Trennung der Dinitrokörper ergab in gröfster Menge die sym.-di-m-Verbindung (Schmelzp. 148 bis 149°), nächstdem sym.-o-m-Dinitrobenzophenon (Schmelzp. 126°), in geringer Menge auch den m-p-Körper (Schmelzp. 172°). *p-Nitrobenzophenon* lieferte die drei möglichen Dinitrokörper, die m-p-Verbindung durchaus vorwiegend, jedoch waren die reinen Substanzen schwer auszusondern. 3. Aus Dinitrodiphenylmethanen wurden die entsprechenden Benzophenonderivate gewonnen, welche durch Nitrirung von Benzophenon und Nitrobenzophenon schwerer darstellbar sind. Die Di-p-Verbindung hat den Schmelzp. 189°, die sym.-o-p-Stellung ist durch kurze Säulen vom Schmelzp. 196 bis 197° charakterisirt, die sym.-m-p-Verbindung bildet aus Eisessig oder Toluol lange, zugespitzte Täfelchen vom Schmelzp. 172° (nach Gattermann und Rüdt 175°). Die *sym.-Diamidobenzophenone* wurden aus den Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Der Di-p-Körper ist schon früher beschrieben, seine Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 235°. Die sym.-Di-m-Verbindung zeigt rein den Schmelzp. 170 bis 171°, ihr Diacetkörper bildet sechsseitige Doppelpyramiden, Schmelzp. 226 bis 227°. Der sym.-Di-o-Körper krystallisirt aus wässerigem Alkohol in hellgelben Blättern, aus Benzol in glänzenden, vierseitigen Säulen vom Schmelzp. 134 bis 135°. Das saure Sulfat ist leicht löslich, das neutrale bildet Prismen. Die monoklinen Säulen der Diacetverbindung schmelzen bei 168°. Das *sym.-o-p-Diamidobenzophenon* bildet ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz, die Base wird aus Alkohol durch Wasser gefällt, krystallisirt aus heifsem Wasser in strohgelben Nadeln und schmilzt bei 128 bis 129°. Denselben Schmelzpunkt zeigt unter Gasverlust die Acetverbindung, welche nach einmaligem Schmelzen erst bei 168° wieder flüssig wird. Auch die sym.-o-m-Base bildet ein schwerlösliches Zinndoppelsalz, ein in gelbbraunen Täfelchen krystallisirendes Chlorid, und in freiem Zustande, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, goldgelbe Täfelchen oder dicke Nadeln vom Schmelzp. 80°, ferner eine Diacetverbindung vom Schmelzp. 167°. Ein *Nitroamidobenzophenon* mit dem Schmelzp. 116° wurde gelegentlich der Darstellung dieser Base in gelben Blättchen aus verdünntem Weingeist erhalten. Das *sym.-m-p-Diamidobenzophenon* krystallisirt aus verdünntem Weingeist mit 1 Mol. Wasser in gelblichen, glänzenden Nadeln, welche schon von 40° ab ver-

wittern und bei raschem Erhitzen bei 98 bis 100° schmelzen. Aus Benzol scheidet sich die Base wasserfrei in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 125 bis 126° ab. Das Chlorhydrat und Sulfat sind nicht sehr löslich. *Dioxybenzophenone* wurden durch Diazotiren der Basen erhalten. Der Di-p-Körper hat den Schmelzp. 210°, der sym.-Di-m-Körper 162 bis 163°; die sym.-Di-o-Verbindung wurde nicht erhalten, sondern neben Xanthon ein in Natronlauge löslicher, auch ein Kalium- und Baryumsalz bildender gelbrother Körper mit dem Schmelzp. 115° und der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ (wie Xanthon). *sym.-o-p-Dioxybenzophenon* hat den Schmelzp. 142° und bildet hellgelbe Blättchen oder Tafeln; die sym.-o-m-Verbindung schmilzt bei 126° und wurde in weifsen Nadeln durch sorgfältiges Krystallisiren aus Benzol-Aethermischung von einer gleichzeitig entstandenen, rothen, bei 180° schmelzenden Substanz getrennt erhalten. Letztere giebt mit Acetylchlorid eine bei 154° schmelzende, in gelblichen Blättchen krystallisirende Verbindung. Das sym.-m-p-Dioxybenzophenon scheidet sich aus Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 197° ab. Das vorerwähnte sym.-o-p-Dioxybenzophenon (Schmelzp. 142°) wird auch erhalten durch Einwirkung von Salicylsäure auf Phenol bei Gegenwart von Zinnchlorid, es ist als Salicylphenol von Michael beschrieben. Bei dieser Reaction wurde jedoch auch als Haupt- oder Nebenproduct das Di-p-dioxybenzophenon (Schmelzp. 210°) erhalten. Die auffallende Reaction hat sich noch nicht aufklären lassen. Die symmetrischen Dioxybenzophenone zeigen mit dem Uebergange von der o- zur m- zur p-Stellung zunehmende Erhöhung der Schmelzpunkte. *Kw.*

W. Staedel. sym.-Di-o-diamidobenzophenon[1]. — Durch Erhitzen des sym.-Di-o-diamidobenzophenons (früher γ-Diamidobenzophenon),




mit Zinkstaub entsteht unter Anderem Acridin. Beim Erhitzen der Base mit concentrirter Salzsäure oder mit Chlorzink erhält man Acridon. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die siedende, stark schwefelsaure Lösung des γ-Diamidobenzophenons entsteht neben Xanthon das isomere *Oxydiphenylenketon*,




[1]) Ber. 27, 3362—3363.

Die Entstehung dieses Körpers wäre analog der Bildung von Fluoren aus o-Amidodiphenylmethan. In analoger Reaction entsteht aus o-Amidobenzophenon Diphenylenketon selbst. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung benzylirter Ketone aus Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon. D. R.-P. Nr. 72808 vom 9. September 1892[1]). — Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Tetramethyl- bezw. -äthyldiamidobenzophenon werden die Alkylgruppen successive als Chloride abgespalten und durch Benzylgruppen ersetzt. Die Darstellung solcher benzylirten Ketone geschieht in der Weise, dafs man z. B. Tetramethyldiamidobenzophenon mit der berechneten Menge Benzylchlorid in einem geschlossenen Gefäfse ca. fünf Stunden auf etwa 175° erhitzt. Die Schmelze wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, harzartige Verunreinigungen durch Wasser ausgefällt und das reine Benzylketon dann mit Soda abgeschieden. Die so darstellbaren Benzylketone sollen an Stelle der Methyl- bezw. Aethylketone in dem Verfahren des Patentes Nr. 27789 Verwendung finden. *Min.*

A. Komarowsky u. St. v. Kostanecki. Ueber das Benzoresorcin[2]). — Das *Benzoresorcin* (2,4-Dioxybenzophenon), $C_6H_5 . CO . C_6H_3(OH)_2$, wird durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf eine kochende, wässerige Resorcinlösung erhalten. Als Nebenproduct entsteht Resorcinbenzeïn. Noch bequemer läfst sich der Körper nach der von Nencki und Sieber angegebenen Methode für die Gewinnung der Oxyketone darstellen, wenn man 1 Thl. Resorcin, $1^1/_2$ Thle. Benzoësäure und $1^1/_2$ Thle. Chlorzink einige Minuten lang im Oelbade auf 160° erhitzt. Schmelzp. 143 bis 144°. — *Acetyl-β-Phenylumbelliferon*, $C_{15}H_9O_3(COCH_3)$. Entsteht durch Kochen des Benzoresorcins mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Weifse, seideglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 123°. Liefert bei der Verseifung das β-Phenylumbelliferon. — *(2.4.4')-Trioxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_4 + 2 H_2O$, entsteht durch kurzes Erhitzen der p-Oxybenzoësäure mit Resorcin und Chlorzink auf 160°. Gelbliche Nadeln aus heifsem Wasser. Schmelzp. 200 bis 201°. — *(2.4.4')-Trioxybenzophenon-4'-monomethyläther*, $C_{14}H_{12}O_4$, wird aus Anissäure, Resorcin und Chlorzink bei 160° erhalten und krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 165°. — *(2.4.3'.4')-Tetraoxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_5 + 2 H_2O$, aus Protocatechusäure und Resorcin, krystallisirt aus heifsem Wasser in fast weifsen Nadeln vom

[1]) Patentbl. 15, 157. — [2]) Ber. 27, 1997—2000.

Schmelzp. 201 bis 202°. Dieses Oxyketon kann als ein Analogon des Maklurins [(2.4.6.3'.4')-Pentaoxybenzophenon] angesehen werden. Es färbt Beizen an; die Färbungen sind den mit Maklurin erzeugten ähnlich, doch etwas schwächer. *Min.*

G. Ciamician und P. Silber. Synthese des Trimethyläthers des Benzophloroglucins [Methylhydrocotoin oder Benzoylhydrocoton][1]. — Unter den Substanzen, die sich in den Coto-Rinden auffinden, ist das sogenannte *Methylhydrocotoin (Benzoylhydrocoton)*, $C_6H_2(OCH_3)_3.CO.C_6H_5 = C_{16}H_{16}O_4$, jedenfalls die am leichtesten darstellbare. Sie entsteht in der That, wenn man am Rückflufskühler und bei Wasserbadtemperatur 3 g Phloroglucintrimethyläther, in 30 g Benzol aufgelöst, mit 2,5 g Benzoylchlorid und 2 g granulirtem Chlorzink bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhitzt. Nach dem Entfernen des Benzols wird die Masse mit Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 115° und zeigt alle Eigenschaften des natürlichen Methylhydrocotoins, sie krystallisirt jedoch in grofsen Blättchen, während das natürliche Product meistens Nädelchen oder Prismen bildet. Die krystallographische Untersuchung, die Prof. G. B. Negri ausgeführt hat, beweist aber die völlige Identität beider Producte; sie bestehen vorwiegend aus monoklinen Prismen oder Täfelchen, die aber von Krystallen anderer Gestalt, welche dem trimetrischen Systeme angehören, begleitet sind. Wenn man bei der obigen Darstellung einen Ueberschufs von Benzoylchlorid anwendet, so erhält man vorwiegend den *zweifach benzoylirten Phloroglucintrimethyläther*, $C_6H(OCH_3)_3(COC_6H_5)_2 = C_{23}H_{20}O_5$, welcher bei 179° schmilzt und in weifsen Nadeln krystallisirt. Die neue Verbindung ist in Aether, kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Wasser unlöslich. Von Alkalien wird sie nicht aufgenommen und giebt mit Salpetersäure keine Färbung. Am Ende der Abhandlung geben die Verfasser eine tabellarische Uebersicht aller in den Cotorinden enthaltenen und von ihnen untersuchten Körper. *Mio.*

K. Auwers u. C. Berger. Anwendung der Friedel-Craftschen Reaction auf Thiophenoläther[2]. — Der als Ausgangsmaterial dienende Aethyläther des gewöhnlichen Thiophenols wird leicht durch Digestion von Thiophenol mit Jodäthyl und alkoholischem Kali im Rohre erhalten. Siedep. 200 bis 205°. Ausbeute 70 Proc. der Theorie. — *Sulfäthylbenzophenon*, $C_2H_5S.C_6H_4.CO.C_6H_5$. 1 Thl. Thiophenoläther und 1 Thl. Benzoylchlorid werden mit 2 Thln.

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 105—111. — [2]) Ber. 27, 1733—1741.

Schwefelkohlenstoff verdünnt und unter Kühlung mit 1 Thl. Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigem Stehen wird das Gemisch eine Stunde auf 30 bis 40° erwärmt. Man giefst den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt die feste Masse aus Alkohol um. Glänzende, weifse Prismen. Schmelzp. 82 bis 83°. Leicht löslich in den meisten organischen Solventien. Sulfäthylbenzophenon liefert beim Digeriren mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali in wässerig-alkoholischer Lösung ein Gemisch zweier isomerer Oxime, welche man durch fractionirte Fällung mit Wasser von einander trennt. Die erste Fraction besteht zum gröfsten Theil aus dem hoch schmelzenden Isomeren, welches aus siedendem Essigester in derben, kurzen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 133 bis 134° krystallisirt. Das niedrig schmelzende Oxim krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzp. 96°. Beide Oxime sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich. Sie sind ziemlich gleich beständig; mit trockenem Salzsäuregas in ätherischer Lösung liefern sie die Chlorhydrate. Beim Erhitzen mit Alkohol oder Essigester im Rohre auf 100° erleiden beide Oxime eine theilweise Umlagerung. Das Oxim vom Schmelzp. 134° verwandelt sich bei langem Kochen in alkoholisch-alkalischer Lösung zum Theil in das Isomere. Das Oxim vom Schmelzp. 134° liefert eine Acetylverbindung, $C_{17}H_{17}O_2NS$, welche in derben Prismen vom Schmelzp. 99 bis 100° krystallisirt. Das Acetylderivat des niedrig schmelzenden Oxims bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 58 bis 60°. Die Configuration der isomeren Oxime wurde nach der Hantzsch-schen Methode bestimmt. Das Oxim vom Schmelzp. 134° liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung das *Anilid der Sulfäthylbenzoësäure*, $C_2H_5S.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (weifse Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 158°); daraus folgt, dafs dem Oxim (134°) die Configuration eines *Antisulfäthylbenzophenonoxims* zukommt. Das niedrig schmelzende Oxim lieferte bei der Beckmann'schen Umlagerung das *Sulfäthylanilid der Benzoësäure*, $C_2H_5S.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$, welches aus Alkohol in Blättchen, aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 145° krystallisirt und bei der Spaltung mit Salzsäure Benzoësäure und *Sulfäthylanilin*, $C_2H_5S.C_6H_4.NH_2$, liefert. Das Sulfäthylanilin wurde als *Acetylderivat*, $C_{10}H_{13}ONS$ (Nadeln aus Benzol-Ligroin, Schmelzp. 108 bis 110°), isolirt. Das niedrig schmelzende Oxim ist also als *Synsulfäthylbenzophenonoxim* aufzufassen. — *Sulfäthylacetophenon*, $C_2H_5S.C_6H_4.CO.CH_3$, bildet sich durch Condensation des Thiophenoläthers mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminium-

chlorid. Atlasglänzende Blättchen aus warmem Ligroin. Schmelzp. 43,5°. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das *Oxim*, $C_{10}H_{13}ONS$, krystallisirt aus siedendem Ligroin in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzp. 91°. — *Sulfäthylbenzoësäureamid*, $C_2H_5S.C_6H_4.CO.NH_2$, entsteht aus Thiophenoläther, Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Glänzende, breite Nadeln aus heifsem Alkohol. Schmelzp. 169 bis 170°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. — *Sulfäthylbenzoësäure*, $C_2H_5S.C_6H_4.CO_2H$, wird aus dem Amid durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in breiten, flachen Nadeln vom Schmelzp. 146° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol, sehr schwer in Ligroin. Identisch mit der Säure, die man bei der Spaltung des Umlagerungsproductes des hoch schmelzenden Sulfäthylbenzophenonoxims erhält. — *Sulfäthylbenzoësäurethioanilid*, $C_2H_5S.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch gleicher Moleküle Thiophenoläther und Phenylsenföl in Schwefelkohlenstofflösung. Goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 140 bis 141°, die sich in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösen, leicht in den meisten übrigen organischen Solventien. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung liefert das Thioanilid das *Sulfäthylbenzenylamidophenylmercaptan*:



$$C_2H_5S.C_6H_4.C\genfrac{}{}{0pt}{}{<S>}{<N>}C_6H_4,$$

welches aus Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 101 bis 102° krystallisirt und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. *Min.*

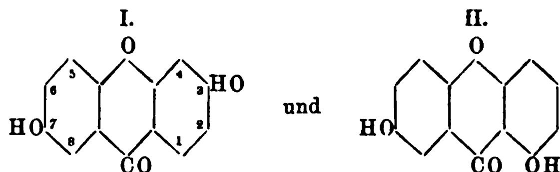
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von gelben Oxyketonfarbstoffen aus Protocatechusäure und Phenolen. D. R.-P. Nr. 72446 vom 10. Nov. 1891[1]. — An Stelle der im Patente Nr. 49149 angegebenen Ausgangsmaterialien läfst sich auch Protocatechusäure einerseits, Brenzcatechin andererseits zur Darstellung von Oxyketonen verwenden. Die Condensation geschieht durch Erhitzen der beiden Substanzen mit Chlorzink. Es werden beschrieben das *Tetraoxydiphenylketon* aus Protocatechusäure und Brenzcatechin (Schmelzp. 227 bis 228°), das Tetraoxyketon aus Resorcin (Schmelzp. ca. 202°), das Pentaoxyketon aus Pyrogallol

[1]) Patentbl. **15**, 41.

(Schmelzp. 145°). Alle drei färben auf chromgebeizter Faser in gelben Tönen. *Min.*

A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines basischen Farbstoffs der Pyrongruppe. D. R.-P. Nr. 75138 vom 17. Juni 1893. [Zusatz zum Patente Nr. 59003 vom 27. Juni 1889][1]). — Einen Farbstoff von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Farbstoffe des Hauptpatentes erhält man durch Oxydation von *Diamidoditolylmethanoxyd*. Das letztere wird gewonnen durch Condensation von Formaldehyd mit Metaamidokresol ($CH_3:NH_2:OH = 1:2:4$) und Wasserabspaltung aus dem gebildeten Diamidodioxyditolylmethan, z. B. durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Als Oxydationsmittel lassen sich Superoxyde, Bichromat oder Eisenchlorid, am besten die beiden letzten Stoffe, verwenden. *Min.*

St. v. Kostanecki. Ueber die Constitution des Euxanthons[2]). — Verfasser u. Nefsler[3]) zeigten, dafs das Euxanthon auch durch Paarung von Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin entsteht, dafs ihm somit zwei Formeln:




zukommen können. Bei der Untersuchung der Oxyxanthone hat sich nun eine Reihe von Thatsachen ergeben, die sich viel besser mit der Formel II des Euxanthons in Einklang bringen lassen. Zunächst wurde festgestellt, dafs bei der Paarung der Salicylsäure mit Resorcin bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Salicylsäurerest mit Vorliebe zwischen die beiden Hydroxyle in das Resorcinmolekül eingreift, so dafs unter allen Bedingungen das 1-Oxyxanthon als Hauptproduct auftritt, während das 3-Oxyxanthon in verhältnifsmäfsig sehr geringer Ausbeute entsteht. Ganz ähnlich verhalten sich die homologen Salicylsäuren, die Kresotinsäuren, welche mit Resorcin vorzugsweise Methyl-1-oxyxanthon liefern, während die Ausbeute an Methyl-3-oxyxanthon sehr gering ist. Ganz ähnlich wie das Resorcin liefern auch das Orcin und das Kresorcin mit der Salicylsäure als Hauptproducte Methyl-

---

[1]) Patentbl. 15, 511. — [2]) Ber. 27, 1989—1993. — [3]) Ber. 24, 3983; JB. f. 1891, S. 1524 ff.

1-oxyxanthone. *5-Methyl-1-oxyxanthon*, $C_{14}H_{10}O_3$, aus o-Kresotinsäure, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 152°. *6-Methyl-1-oxyxanthon*, aus m-Kresotinsäure, schwach gelbe Blättchen vom Schmelzp. 176°. *7-Methyl-1-oxyxanthon*, aus p-Kresotinsäure, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 135°. *2-* oder *4-Methyl-1-oxyxanthon*, aus dem Kresorcin, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 112°. Mit dem Orcin hat Verfasser noch die drei Kresotinsäuren bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gepaart und die Bildung der Dimethyl-1-Oxyxanthone in weitaus überwiegender Menge festgestellt. *(5,3)-Dimethyl-1-oxyxanthon*, $C_{15}H_{12}O_3$, aus o-Kresotinsäure, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 145°. *(6,3)-Dimethyl-1-oxyxanthon*, aus m-Kresotinsäure, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 139°. *(7,3)-Dimethyl-1-oxyxanthon*, aus p-Kresotinsäure, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°. Wenn nun alle die obigen Salicylsäuren bei der Xanthoncondensation zwischen die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins eingreifen, so lag auch die Vermuthung nahe, dafs die Oxysalicylsäuren sich ganz ähnlich verhalten werden. Dafs dies in der That zutrifft, liefs sich bei demjenigen Isoeuxanthon, welches durch Zusammentreten der $\beta$-Resorcylsäure mit Resorcin entsteht, beweisen. Beim Methyliren des Isoeuxanthons wurde ein *(1,6)-Dioxyxanthonmethyläther*, $C_{13}H_6O_2(O\overset{6}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)$, erhalten, welcher aus Alkohol in ledergelben Blättchen vom Schmelzp. 143 bis 144° krystallisirt und ein *Acetylderivat*, $C_{16}H_{12}O_5$, weifse Blättchen vom Schmelzp. 150°, liefert. Durch die Ermittelung der Constitution für dieses Isoeuxanthon erhält die für das Euxanthon angenommene Formel eine gewichtige Stütze; denn es ist unwahrscheinlich, dafs die Hydrochinoncarbonsäure sich bei der Paarung mit Resorcin anders verhalten sollte, als die $\beta$-Resorcylsäure und die verschiedenen, nach dieser Richtung untersuchten Salicylsäuren. Durch Methyliren des Euxanthons entsteht *Euxanthonmonomethyläther*, $C_{13}H_6O_2(O\overset{7}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)$, welcher aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmelzp. 129° krystallisirt. *3-Methyl-Euxanthon* [3-Methyl-(1,7)-dioxyxanthon], $C_{13}H_5O_2(CH_3):(OH)_2$, entsteht durch Erhitzen von Orcin und Hydrochinoncarbonsäure mit Zinkchlorid auf 115°. Krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 252°. Das *Diacetylderivat*, $C_{14}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 163°. *Min.*

E. König und St. v. Kostanecki. Ueber einige Derivate der Oxyxanthone und über das Maklurin[1]). — Gleich den gelben

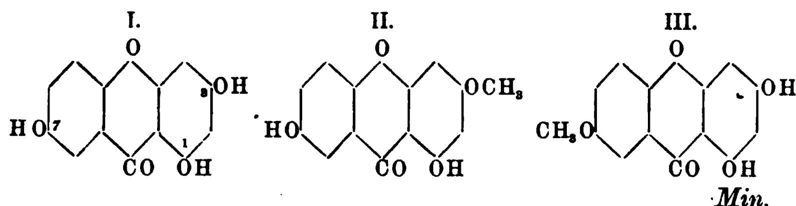
[1]) Ber. 27, 1994—1997.

Pflanzenfarbstoffen liefern die Oxyxanthone leicht Bromsubstitutionsproducte. *Dibrom-1-oxyxanthon*, $C_{13}H_5O_2Br_2(OH)$ (gelbe Nadeln), schmilzt bei 222°, *Dibrom-2-oxyxanthon*, $C_{13}H_6O_3Br_2$ (gelbliche Nadeln), bei 207°, *Dibrom-3-oxyxanthon* (farblose Nadeln) bei 269 bis 272°, *Dibrom-4-oxyxanthon* (weifse Nadeln) bei 274 bis 276°, *Dibrom-(1,3)-dioxyxanthon*, $C_{13}H_6O_4Br_2$ (gelblich weifse Nadeln), bei 245°, *Dibromeuxanthon*, $C_{13}H_6O_4Br_2$ (gelbe Nadeln), bei 280°, *Dibrom-Euxanthonmonomethyläther*, $C_{14}H_8O_4Br_2$ (gelbe Nadeln), bei 196°. (1,6)-Dioxyxanthon liefert ein *Tetrabromderivat*, $C_{13}H_4O_4Br_4$, welches aus Eisessig in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 280° krystallisirt. Verfasser haben nach der Methode von Schotten die Benzoylverbindungen der Monooxyxanthone dargestellt. *Benzoyl-1-oxyxanthon*, $C_{13}H_7O_2(OCOC_6H_5)$ (weifse Nadeln), schmilzt bei 206,5°, *Benzoyl-2-oxyxanthon* (Nadeln) bei 151°, *Benzoyl-3-oxyxanthon* (Nädelchen) bei 147°, *Benzoyl-4-oxyxanthon* (Nadeln) bei 172°. — Beim Schütteln der alkalischen Maklurinlösung mit Benzoylchlorid entsteht *Pentabenzoyl-Maklurin*, $C_{12}H_5O(OCOC_6H_5)_5$, derbe, glitzernde Kryställchen aus Alkohol vom Schmelzp. 155 bis 156°. *Mn.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Synthese des Gentisins [1]. — Gentisinmonomethyläther und Gentiseïndimethyläther sind identisch. Verfasser haben die Acetyl- und Benzoylverbindungen der beiden Aether dargestellt und bei diesen Derivaten vollständige Uebereinstimmung gefunden. *Benzoyl-Gentisinmonomethyläther (Benzoyl-Gentiseïndimethyläther)*, $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2.(OCOC_6H_5)$, krystallisirt aus Eisessig in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 197°. Wird ein Gemisch von Gentisinsäure, Phloroglucin und der zur Lösung nöthigen Menge Essigsäureanhydrid vorsichtig destillirt, so entsteht *1-3-7-Trioxyxanthon* (I), welches alle Eigenschaften des aus Gentisin dargestellten *Gentiseïns* besitzt. Durch partielle Methylirung des Gentiseïns wurde ein Monomethyläther erhalten, welcher sich mit dem natürlichen Gentisin identisch erwies. 1 Mol. Gentiseïn wurde mit 1 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 1 Mol. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct (gelbe Nädelchen) besafs den Schmelzp. 267°, gab ein Acetylderivat vom Schmelzp. 196,5° und ein Benzoylderivat vom Schmelzp. 192°. Die Constitution des Gentisins bleibt trotz der Synthese noch nicht ganz aufgeklärt, denn zwischen den beiden möglichen Formeln II und III läfst sich zur Zeit mit Sicherheit nicht entscheiden.

---

[1] Monatsh. Chem. 15, 1—8.

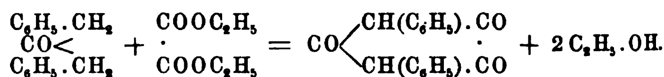



Alex. Smith und J. H. Ransom. Ueber zwei stereoisomere Hydrazone des Benzoins[1]). — Gelegentlich der Darstellung des Monophenylhydrazons von Benzoin beobachteten Verfasser, dafs zwei Substanzen von derselben chemischen Zusammensetzung, aber verschiedenem Schmelzpunkt entstanden, die sich als stereoisomere Hydrazone erwiesen. Läfst man 1 Mol. Phenylhydrazin auf Benzoin in alkoholischer Lösung drei bis vier Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken, so scheiden sich nach dem Erkalten zwei verschiedene Modificationen ab, von denen die eine bei 106°, die andere bei 158 bis 159° schmilzt. Die niedriger schmelzende Substanz scheidet sich aus Petrolätherlösung zuerst ab in Form von breiten, monoklinen Prismen, und man decantirt die Flüssigkeit, sobald kleine Nadeln der höher schmelzenden Substanz auftreten. Die niedriger schmelzende Verbindung wird durch fortgesetztes Erhitzen mit Alkohol zerlegt. Das *β-Monophenylhydrazon des Benzoins*, $C_{20}H_{18}N_2O$, vom Schmelzp. 106°, frei von der α-Modification, wird erhalten, wenn 20 g Benzoin und 90 g Phenylhydrazin mit 200 ccm 95 proc. Alkohol drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach 12 stündigem Stehen die Krystalle gesammelt werden. Schüttelt man dann das Filtrat von der β-Modification wenige Secunden, so setzt sich die α-Form ab. Wird Benzoin mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel zwei bis drei Minuten über freier Flamme erwärmt, so resultirt ein Oel, das aus Alkohol nur Krystalle der β-Modification in nahezu quantitativer Ausbeute ergiebt. Die beiden Modificationen unterscheiden sich nur wenig in ihren physikalischen Eigenschaften. Die β-Varietät ist viel löslicher in den meisten üblichen Lösungsmitteln als das α-Isomere. Für das α-Hydrazon beträgt die relative Löslichkeit in absolutem Alkohol 2,2 Proc., für das β-Hydrazon 8,8 Proc. Läfst man Benzaldehyd auf beide Hydrazone einwirken, so entsteht in beiden Fällen derselbe *Körper*, $C_{47}H_{36}N_4$, vom Schmelzp. 215 bis 216°, der wahrscheinlich sich gemäfs der folgenden Gleichung bildet: $2\,C_{20}H_{18}N_2O + C_6H_5COH = C_{47}H_{36}N_4 + 3\,H_2O$.

[1]) Amer. Chem. J. 16, 108—115.

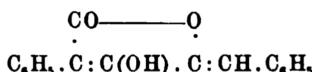
Kocht man die beiden Hydrazone in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin, so erhält man in jedem einzelnen Falle das Diphenylhydrazon des Benzils vom Schmelzp. 225°. Kocht man 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. β-Hydrazon einige Stunden in alkoholischer Lösung, so erhält man das α-Hydrazon. *Tr.*

L. Claisen. Notiz über die Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon [1]). — Oxaläther verbindet sich mit Dibenzylketon bei Gegenwart von Natriumäthylat fast quantitativ zu *Oxalyldibenzylketon (Diphenyltriketopentamethylen):*



$$CO\begin{matrix}<C_6H_5.CH_2\\ \\ <C_6H_5.CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\ \cdot\\ COOC_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}/CH(C_6H_5).CO\\ \cdot\\ \backslash CH(C_6H_5).CO\end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt geht das Oxalyldibenzylketon in einen isomeren Körper über. Das Isomere scheint ein Oxylacton von der Formel



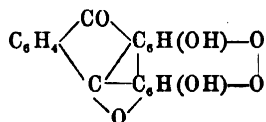
$$\begin{matrix}CO\text{———}O\\ C_6H_5.C:C(OH).C:CH.C_6H_5\end{matrix}$$

zu sein und demnach die Muttersubstanz der Vulpinsäure und Pulvinsäure zu bilden. *Min.*

Maurice Prud'Homme. Ueber die Constitution des Cöruleïns [2]). — Verfasser zeigt, dafs man Cöruleïn direct mit Anilin condensiren kann und dafs das hierbei entstehende Condensationsproduct auch ein Farbstoff ist. Man erhitzt zu diesem Zwecke eine Mischung von 1 Thl. Cöruleïn und 3 bis 4 Thln. Anilin bei Wasserbadtemperatur, bis die Masse trocken erscheint, und entfernt dann die letzten Reste Anilin durch vorsichtiges Erhitzen auf 180°. Der so gewonnene Körper bildet ein violettes Pulver, das in Alkohol, Essigsäure etc. wenig löslich ist, von concentrirter Schwefelsäure jedoch leicht gelöst wird, selbst in der Kälte. Fügt man Wasser zu der letztgenannten Lösung, so wird dieselbe blau und giebt nach weiterem Zusatz von Alkali eine grüne Base, die sich sehr leicht in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst. Das Acetat der Base färbt Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, blaugrün, Wolle und Seide werden blau gefärbt. Gegen Seife sind jedoch diese Farben nicht genügend beständig. Von Eisen-, Chrom- und Aluminiumbeizen wird die Base nicht fixirt. Aus dieser negativen Eigenschaft schliefst Verfasser, dafs der neue Körper nicht mehr hydroxylirt ist und dafs die Condensation zwischen Anilin und Cöruleïn auf

[1]) Ber. 27, 1353—1354. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1136—1138.

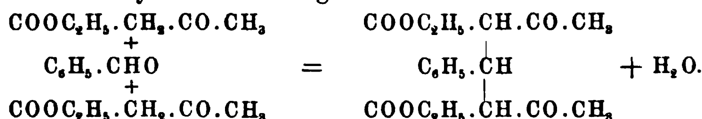
Kosten der beiden im Cöruleïn enthaltenen Hydroxylgruppen erfolgt ist. Die von Buchka für das Cöruleïn vorgeschlagene Constitutionsformel betrachtet dasselbe als ein Derivat von Phenyloxanthranol, das zwei Hydroxyle enthält. Seit man nun erkannt hat, dafs die Umwandlung des Galleïns in Cöruleïn unter der Einwirkung von Schwefelsäure bei 200° unter Wasserabspaltung erfolgt, hat Buchka seine alte Formel modificirt. Diese neue Formel enthält aber nur ein Hydroxyl. Verfasser schlägt daher für das Cöruleïn eine Formel vor, die sich von der Buchka'schen nur wenig unterscheidet und, wie beistehende Formel zeigt,



zwei Hydroxylgruppen enthält, sowie gleichzeitig ein Derivat des Phenyloxanthranols darstellt. *Tr.*

## Diketone.

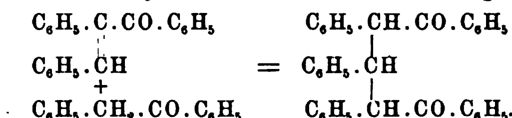
E. Knoevenagel. 1,5-Diketone[1]. — Verfasser untersuchte die 1,5-Diketone und insbesondere ihr Verhalten gegen Hydroxylamin eingehend. Einen Weg zur Gewinnung dieser Verbindungen hat bereits Hantzsch vorgezeichnet, der aus 1 Mol. Benzaldehyd, 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Methyl-, Aethyl- oder Amylamin stets den Benzylidendiacetessigester erhielt:



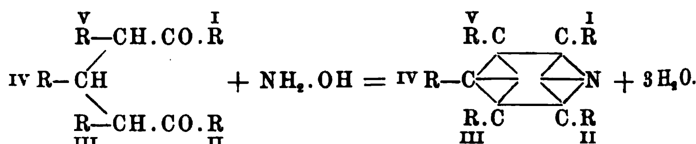
Die Versuche des Verfassers lehrten, dafs solche Condensationen durch sämmtliche primären und secundären Amine — bei Fettaldehyden auch z. Th. durch aromatische Amine — herbeigeführt werden können. Tertiäre Amine dagegen riefen keinerlei Wirkung hervor. Die Condensationen wurden meist mit $^1/_{100}$ Mol. eines Amins ausgeführt. Der Chemismus der „Contactwirkung" der Amine wurde nicht aufgeklärt. Nach dieser Methode werden stets symmetrische 1,5-Diketone erhalten. Die zweite Methode, welche unsymmetrische 1,5-Diketone darzustellen erlaubt, beruht auf der Anlagerung von Körpern, welche saure Methylenwasserstoffatome

[1]) Ann. Chem. 281, 25—126.

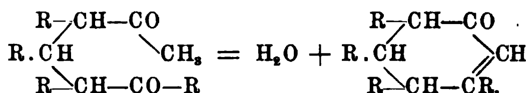
enthalten, an ungesättigte Verbindungen, unter dem Einfluſs von Natriumalkoholat. So entsteht Benzamaron aus Benzylidendesoxybenzoin und Desoxybenzoin nach der Gleichung:



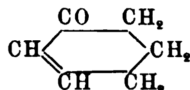
Die Namen der 1,5-Diketone wurden aus den Namen der Componenten zusammengesetzt, wobei der Name des an die ungesättigte Verbindung angelagerten Bestandtheils stets vorangestellt wurde, z. B. Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon. Die primären und secundären Basen besitzen in gleichem Maſse, wie das Natriumalkoholat, die Eigenschaft, Körper mit sauren Methylenwasserstoffatomen an ungesättigte Verbindungen anzulagern, und hieraus ergab sich ein dritter Weg zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer 1,5-Diketone. Beim Behandeln der 1,5-Diketone mit Hydroxylamin erhält man in vielen Fällen Pyridinderivate nach dem Schema:



Die Ausdehnung dieser Reaction auf sämmtliche 1,5-Diketone vom obigen Schema scheiterte an der groſsen Unbeständigkeit aller solchen 1,5-Diketone, welche an Stelle der Radicale $R^{I}$ oder $R^{II}$ eine Methylgruppe enthalten. Diese Ketone verlieren schon unter dem Einfluſs ganz gelinde wirkender Condensationsmittel 1 Mol. Wasser nach der Gleichung:

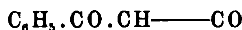


Es entstehen ganz allgemein Derivate eines *Tetrahydroketobenzols*. Den hierbei entstehenden Körpern liegt das Keton



zu Grunde, welches als $\Delta_2$-Keto-R-hexen zu bezeichnen ist. Die auf künstlichem Wege dargestellten $\Delta_2$-Keto-R-hexene sind dem Campher in seinen chemischen, physikalischen und physiologischen

Eigenschaften sehr ähnlich. — I. *Ketophenylparakophenon* (nach Versuchen von H. Schmidt). Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch von Benzoylbenztraubensäureester und Benzaldehyd unter starker Kühlung entsteht nicht Benzylidenbenzoylbrenztraubensäureester, sondern unter Austritt von Alkohol *Ketophenylparakophenon*,



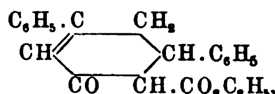
$C_6H_5.CO.CH$——$CO$



$C_6H_5.CH-O-CO$,

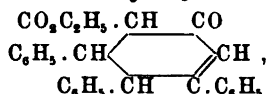
welches bei 212° unter Zersetzung schmilzt und bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Benzylidenacetophenon (Schmelzp. 58°) übergeht. Aus Ketophenylparakophenon und Desoxybenzoin entsteht bei Gegenwart von Natriumalkoholat beim Erwärmen auf dem Wasserbade das *Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 189°. Schwer löslich in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol und Eisessig; leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Erhitzen des Desoxybenzoinbenzylidenacetophenons mit salzsaurem Hydroxylamin in wässerigalkoholischer Lösung im Rohre auf 140 bis 150° erhält man *$\alpha\beta\beta'\gamma$-Tetraphenylpyridin*, $C_{29}H_{21}N$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 179° krystallisirt. Es ist unlöslich in Ligroin, löst sich in Aether und Eisessig nur in der Wärme, in Chloroform, Alkohol und Benzol schon in der Kälte. Bei Wasserbadtemperatur entsteht aus dem Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon das normale *Oxim* des Ketons, $C_{29}H_{25}O_2N$, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 212° schmilzt und durch Einwirkung von HCl-Gas in alkoholischer Lösung in das Tetraphenylpyridin vom Schmelzp. 179° verwandelt wird. Das beschriebene Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon läfst sich einfacher durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Benzylidenacetophenon unter dem Einflufs von Natriumalkoholat darstellen. — *Benzylidendibenzoylbrenztraubensäureester*, $C_2H_5O_2C.CO.CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CO.CO_2C_2H_5$, entsteht aus Benzaldehyd (1 Mol.) und Benzoylbrenztraubensäureester (2 Mol.) bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 162°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Ligroin, löslich in der Wärme in Chloroform, Benzol und Eisessig. Geht beim Kochen mit Wasser in Ketophenylparakophenon über. — *Benzylidendibenzoylessigester*, $COOC_2H_5.CH(CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(CO.C_6H_5).COO.C_2H_5$, wird aus Benzoylessigester und Benzaldehyd durch Condensation mit Diäthylamin erhalten und

schmilzt bei 95°. Aether und Ligroin lösen ihn nur schwer, Alkohol und Eisessig in der Wärme, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht. Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylamin auf 120 bis 130° das *αα'γ-Triphenyl-ββ'-dicarboxäthylpyridin*, $C_{29}H_{25}O_4N$, welches bei 146° schmilzt. — *Methylendibenzoylessigester*, $COOC_2H_5.CH(CO.C_6H_5).CH_2.CH(CO.C_6H_5).COOC_2H_5$, aus Benzoylessigester, Formaldehyd und Diäthylamin, schmilzt bei 86°. — *3,5-Diphenyl-6-carboxäthyl-Δ₂-keto-R-hexen*,

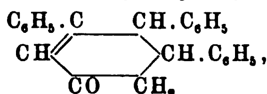


entsteht durch Erwärmen von Acetessigester und Benzylidenacetophenon in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Schmelzp. 109°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160° die Carboxäthylgruppe ab und liefert das *3,5-Diphenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*, $C_{18}H_{16}O$, vom Schmelzp. 70 bis 72°. — II. *Desoxybenzoin-p-cinnamylanisol* (nach Versuchen von H. Vieth). Durch Anlagerung von Desoxybenzoin an p-Cinnamylanisol unter dem Einfluſs von Natriumalkoholat entsteht *Desoxybenzoin-p-cinnamylanisol*, $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$, welches aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmelzp. 206° krystallisirt. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Ligroin, leicht löslich in heiſsem Alkohol und in Chloroform. Liefert mit Hydroxylamin ein unreines Product. Durch Condensation von p-Cinnamylanisol mit Malonester entsteht ein Körper $C_{19}H_{18}O_6$, welcher aus Wasser umkrystallisirt werden kann, und bei 166° unter Abspaltung von Kohlendioxyd schmilzt. Aus p-Cinnamylanisol und Benzylcyanid erhält man ein harziges Product, welches nach der Verseifung mit Alkali die Säure $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).COOH$ vom Schmelzp. 201° liefert. — *Desoxybenzoinbenzylidenacetessigester*, $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$, entsteht, wenn man auf das Gemisch von Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoin (je 1 Mol.) etwas weniger als 1 Mol. Natriumalkoholat oder ½ Mol. Kali einwirken läſst. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 123°. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkali. Löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Desoxybenzoinbenzylidenacetessigester entsteht das *Oxim des 3-4-5-Triphenyl-6-carboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens*,

$C_{27}H_{25}O_3N$, welches Krystalle vom Schmelzp. 150 bis 155° bildet. Das *3-4-5-Triphenyl-6-carboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*,

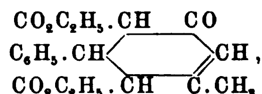


entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des Desoxybenzoinbenzylidenacetessigesters. Schmelzp. 184°. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Kalilauge, sowie in Ligroin, schwer löslich in Alkohol oder Aether, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. Liefert beim Kochen mit etwas weniger als zwei Molekülen wässerig-alkoholischem Kali *Iso-3-4-5-triphenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*,



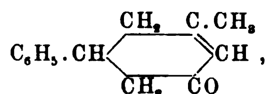
welches einfacher erhalten wird, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoin mit etwas weniger als 2 Mol. Kalilauge in Alkohol unter Rückflufs kocht. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 138°. Er ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Kalilauge, löst sich in Alkohol, Aether, Ligroin und Eisessig und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Derselbe Körper entsteht neben der Verbindung vom Schmelzp. 123° auch, wenn man bei der Zusammenlagerung von Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoin mehr als die angegebene Menge Alkali anwendet und wenn man die Condensation bei höherer Temperatur vollzieht. Kocht man den Körper vom Schmelzp. 138° mit Kali, so lagert er sich in eine bei 186° schmelzende isomere Verbindung, das *3-4-5-Triphenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*, $C_{24}H_{20}O$, um, welche auch aus Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoin durch Kochen in Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol. Kali erhalten wird. Wahrscheinlich sind die beiden Verbindungen nicht stereoisomer, sondern es entsteht beim Kochen mit Aetzkali die höher schmelzende Verbindung durch Verschiebung einer Doppelbindung. Das *Oxim des 3-4-5-Triphenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens*, $C_{24}H_{21}ON$, schmilzt bei 209°, das *Oxim der Isoverbindung*, $C_{24}H_{21}ON$, bei 120°. — *v-Triphenylbenzol*, $C_6H_3(C_6H_5)_3$, wird aus beiden Ketonen, vom Schmelzp. 138 resp. 186°, durch Destillation mit wasserfreiem Chlorzink erhalten und schmilzt bei 150 bis bis 155°. — Bei der Einwirkung von Brom auf die beiden isomeren Ketone entstehen Dibromsubstitutionsproducte vom Schmelzp.

218° resp. 175°. Durch Kaliumpermanganat wird die Isoverbindung leicht, das bei 186° schmelzende Keton nicht oxydirt, und dadurch wird die Stereoisomerie der beiden Verbindungen unwahrscheinlich gemacht. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Gemisch von Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoin in alkoholischer Lösung entsteht *Methyltriphenyldihydropyridinmonocarbonsäureester*, $C_{27}H_{27}O_2N$, welcher weifse Krystalle vom Schmelzp. 170° bildet. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure, Kalilauge und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. — Es gelang nicht, Acetessigester an Benzylidenacetessigester unter dem Einflufs von Natriumalkoholat anzulagern, wohl aber konnte *Benzylidendiacetessigester* durch Einwirkung von Acetessigester auf Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Diäthylamin oder Piperidin gewonnen werden. Läfst man auf den Benzylidendiacetessigester trockenes Salzsäuregas in absolut alkoholischer Suspension einwirken, so entsteht das *3-Methyl-5-phenyl-4-6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$ keto-R-hexen*,

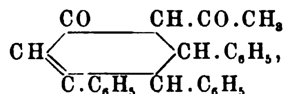



vom Schmelzp. 87 bis 88°, welches mit dem von Hantzsch bei der Darstellung des Benzylidendiacetessigesters als Nebenproduct erhaltenen Körper identisch ist. Das Oxim dieser Ketoverbindung, $C_{19}H_{23}O_5N$, schmilzt bei 173°. — III. *Anlagerungsproducte an Benzylidenacetylaceton* (nach Versuchen von R. Werner). Leitet man in ein Gemenge gleicher Moleküle Acetylaceton und Benzaldehyd unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas ein, so erhält man *Benzylidenacetylacetonchlorhydrat*, $C_6H_5.CHCl.CH(CO.CH_3)_2$, welches aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105° krystallisirt und beim Erhitzen im Vacuum in *Benzylidenacetylaceton*, $C_6H_5.CH:C(CO.CH_3)_2$, vom Siedep. 185 bis 188° bei 15 mm Druck, übergeht. Durch primäre oder secundäre Amine wird Anlagerung von Acethylaceton an Benzylidenacetylaceton bewirkt. Man erhält *Benzylidendiacetylaceton*, $(CH_3.CO)_2CH.CH(C_6H_5).CH(CO.CH_3)_2$, vom Schmelzp. 166°, welches leichter durch directe Condensation von Acetylaceton (2 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) unter dem Einflufs von Diäthylamin oder Piperidin entsteht. Benzylidendiacetylaceton vereinigt sich mit 1 Mol. Hydroxylamin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und Bildung eines bei 145° schmelzenden Körpers, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Analog verläuft die Reaction mit Phenyl-

hydrazin, wobei ein bei 177° schmelzender Körper entsteht. Das Benzylidendiacetylaceton läfst sich leicht durch Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von Essigsäure in *3-Methyl-5-phenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*,

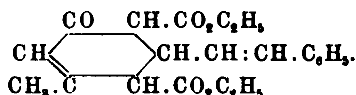


überführen. Letzterer Körper schmilzt bei 35 bis 36° und siedet unter 30 mm Druck bei 202 bis 202,5°; er ist sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Benzol, dagegen schwer in Ligroin. Das *Oxim*, $C_{13}H_{15}ON$, krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzp. 115°. Das 3-Methyl-5-phenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen entsteht auch aus 3-Methyl-5-phenyl-4,6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen durch Kochen mit Kalilauge oder durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160°, ferner aus Benzylidendiacetessigester beim Kochen mit 10 proc. Kalilauge, sowie aus *Acetessigesterbenzylidenacetylaceton*, $C_{18}H_{22}O_5$, welcher durch Anlagerung von Acetessigester an Benzylidenacetylaceton erhalten wird und Krystalle vom Schmelzp. 156° bildet. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des Benzylidenacetylacetons entsteht unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. des Ketons ein bei 152° schmelzender Körper von der Formel $C_{17}H_{16}O_2$. — *Desoxybenzoinbenzylidenacetylaceton*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(CO.CH_3)_2$, entsteht aus Benzylidenacetylaceton und Desoxybenzoin bei Gegenwart von Diäthylamin in alkoholischer Lösung und schmilzt bei 191 bis 192°. Es ist in Aether und Ligroin fast unlöslich, in Benzol und in Eisessig leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Liefert mit Hydroxylamin ein *Monoxim*, $C_{26}H_{25}O_3N$, von unsicherer Constitution, welches in Blättchen vom Schmelzp. 205 bis 206° krystallisirt. — *3-4-5-Triphenyl-6-acetyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*,

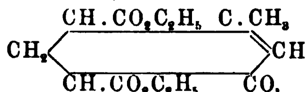


bildet sich, wenn man Desoxybenzoinbenzylidenacetylaceton mit etwas weniger als 1 Mol. Natriumalkoholat in der Kälte längere Zeit in Berührung läfst. Schmelzp. 221°. Fast unlöslich in Ligroin und in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig und äufserst löslich in Chloroform. — *3-4-5-Triphenyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen* vom Schmelzp. 186° entsteht beim Erwärmen von Desoxybenzoin und Benzylidenacetylaceton mit

etwa 3 Mol. Natriumalkoholat und ist mit dem aus Desoxybenzoinbenzylidenacetessigester erhaltenen Körper identisch. — *Styrylidendiacetessigester*, $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH(CH:CH.C_6H_5).CH(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$, bildet sich durch Condensation von Zimmtaldehyd mit 2 Mol. Acetessigester unter dem Einfluſs von Diäthylamin oder Piperidin. Krystalle vom Schmelzp. 160 bis 161°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, heiſsem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Ligroin. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des Styrylidendiacetessigesters unter Kühlung entsteht *3-Methyl-5-styro-4-6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*,



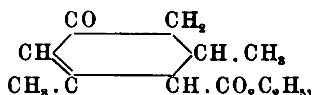

Schmelzp. 127°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Aether, heiſsem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. Behandelt man den Styrylidendiacetessigester mit Kalilauge in der Wärme, so erhält man *3-Methyl-5-styro-$\Delta_2$-keto-R-hexen*, $C_{15}H_{16}O$. Krystalle aus absolutem Alkohol. Schmelzp. 56°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Liefert mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmelzp. 176 bis 177°. — IV. *Methylendiacetessigester* (nach Versuchen von A. Klages). Durch Condensation von Formaldehyd mit Acetessigester bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin unter Kühlung entsteht *Methylendiacetessigester*, $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH_2.CH(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$, welcher ein zähflüssiges, farbloses und geruchloses Oel darstellt. Siedet bei 20 mm Druck unter starker Zersetzung bei 190 bis 210°. Läſst sich in der Kälte durch Ammoniak nahezu quantitativ in *Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester* überführen, welcher bei 174 bis 176° schmilzt und mit der von Grieſs und Harrow aus Hexamethylentetramin und Acetessigester erhaltenen Verbindung identisch ist. Der Methylendiacetessigester spaltet sehr leicht schon bei der Destillation mit Wasserdampf oder beim Einleiten von etwas Salzsäuregas in die ätherische Lösung Wasser ab und geht dabei in *3-Methyl-4-6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen* über,



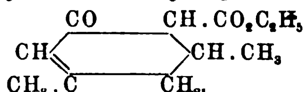

welches ein farbloses, dickflüssiges, esterartig riechendes Oel bildet. Siedep. 190 bis 205° bei 21 mm Druck unter starker Zersetzung. Dieses Hexenderivat spaltet leicht bei der Verseifung mit Wasser,

Basen oder Säuren beide Carboxäthyle ab, und geht dabei in ein *Tetrahydroketotoluol*, in das *3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*, $C_7H_{10}O$, über, ein leicht bewegliches, bei 200 bis 201° siedendes Oel, welches mit den von Hagemann aus Methylenjodid und Natracetessigester erhaltenen identisch ist. Es addirt sehr leicht Brom und bildet ein sehr unbeständiges, öliges Dibromid, das schon bei Zimmertemperatur in m-Kresol übergeht. Das *Oxim* des 3-Methyl-$\Delta_2$-keto--R-hexens bildet Krystalle vom Schmelzp. 63°, siedet unzersetzt bei 130 bis 131° bei 18 mm Druck und giebt ein *Chlorhydrat*, $C_7H_{10}NOH.HCl$, vom Schmelzp. 159° und ein *Benzoylderivat*, $C_7H_{10}N.O.CO.C_6H_5$, welches aus Alkohol oder Ligroin in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 116° krystallisirt. Das *Hydrazon* des 3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens ist ein unbeständiges Oel, welches bei 15 mm Druck von 200 bis 205° unter Zersetzung siedet. Durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf das 3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen entsteht *Tetrahydro-m-toluidin*, $C_7H_{13}N$, welches eine farblose Flüssigkeit von ammoniakartigem, an den Campher erinnernden Geruch darstellt. Siedep. 152 bis 155°. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, bidet goldgelbe Blättchen und schmilzt bei ca. 280° unter Zersetzung. Der *Harnstoff* der Base, $C_7H_{11}.NH.CO.NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzp. 176°. Der *Phenylsulfoharnstoff*, $C_7H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$, aus Phenylsenföl und Tetrahydro-m-toluidin in ätherischer Lösung, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 122°. — In derselben Weise wie Formaldehyd läfst sich auch Acetaldehyd mit Acetessigester bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin condensiren, und es entsteht hierbei *Aethylidendiacetessigester*, $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH(CH_3).CH(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$, welcher aus Ligroin oder Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 79 bis 80° krystallisirt. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in verdünnter Natronlauge. Liefert mit Ammoniak Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester, mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Alkohol das Hydrazid einer 3,5-Dimethyl-4-carboxäthyl-$\Delta_2$-Keto-R-hexen-6-carbonsäure. Wird der Aethylidendiacetessigester im Vacuum destillirt, oder in der Kälte mit Alkali oder Säuren behandelt, so spaltet er leicht 1 Mol. Wasser ab und geht in das *3-5-Dimethyl-4-6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*, $C_{14}H_{20}O_5$, über. Letzteres bildet ein farbloses, zähflüssiges Liquidum von esterartigem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Leicht löslich in Alkali. Siedep. 225 bis 230° bei 35 mm Druck unter starker Zersetzung. Das *Oxim* des 3-5-Dimethyl-4-6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens, $C_{14}H_{21}O_5N$,

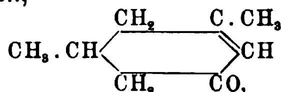
bildet sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aethylidendiacetessigester; es schmilzt bei 175° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Es löst sich auch in Alkalien. Durch Einwirkung von Brom auf das 3-5-Dimethyl-4-6-dicarboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen entsteht ein sehr unbeständiges Dibromid, welches durch HBr-Abspaltung einen Körper vom Schmelzp. 148° liefert, aus dem durch Verseifung *Dimethyloxyisophtalsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$, ($OH:COOH:CH_3:COOH:CH_3 = 1:2:3:4:5$), erhalten wird. Diese Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 228°; sie ist in heifsem Wasser und in Alkali leicht löslich, löslich in Aether und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform und zerfällt beim Schmelzen glatt in Kohlensäure und s-Xylenol. Wird das Dimethyldicarboxäthyl-keto-R-hexen mit verdünnten Säuren oder Alkalien verseift, so geht es unter Abspaltung der beiden Carboxäthyle in das *3-5-Dimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen* über. Als Nebenproduct bei dieser Verseifung erhält man einen Monocarbonsäureester des 3-5-Dimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens, welcher auch direct durch Verseifung des Aethylidendiacetessigesters mit Wasser im Rohre bei 140° entsteht. Bei der letzteren Verseifung erhält man jedoch ein Gemisch zweier isomerer Ester und zwar des *3-5-Dimethyl-4-carboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens*,




und des *3-5-Dimethyl-6-carboxäthyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens*,

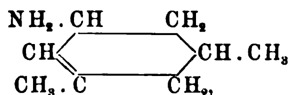



Beide Isomere sieden bei 20 mm Druck von 155 bis 156° und bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 276 bis 278°. — Das als Endproduct der Verseifung des Aethylidendiacetessigesters mit verdünnten Alkalien oder Säuren erhaltene *3-5-Dimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen*,




ist eine leicht flüchtige, bewegliche, farblose Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. Siedep. 211°. Löslich in Wasser. Geht durch Erhitzen mit Ammoniumformiat in Tetrahydro-m-Xylidin über. Liefert ein Dibromid, das

durch HBr-Abspaltung leicht in m-Xylenol übergeht. Das Keton ist identisch mit einem Körper, den Hantzsch[1]) als Nebenproduct bei der Spaltung des Dihydrocollidindicarbonsäureesters durch Salzsäure erhielt. Das *Oxim* des Dimethylketo-R-hexens, $C_8H_{13}ON$, schmilzt unscharf zwischen 70 und 78°, ist sehr flüchtig und sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Das *Chlorhydrat* des Oxims, $C_8H_{13}ON.HCl$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170°. Das *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{17}O_2N$, wird aus verdünntem Alkohol in grofsen, glänzenden, farblosen Blättchen oder derben Tafeln vom Schmelzp. 126° erhalten und liefert durch Verseifung das Oxim vom Schmelzp. 72 bis 74°. Das *Hydrazon* des Dimethylketo-R-hexens bildet in reinem Zustande fast farblose, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 76 bis 78°. In den meisten Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich, verharzt beim langsamen Verdunsten derselben jedoch vollkommen. — *3-5-Dimethyl-6-benzyliden-$\Delta_2$-keto-R-hexen*, $C_{15}H_{16}O$, entsteht aus dem Dimethylketo-R-hexen durch Schütteln mit Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen oder Tafeln vom Schmelzp. 102° und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Das *Oxim* des Benzylidenketons bildet glänzende Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 133 bis 134°. Es ist in Alkali unlöslich, bildet kein Acetylderivat und spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure kein Hydroxylamin ab. Wahrscheinlich besitzt es eine ringförmige Constitution. Das *Hydrazon* des Benzylidenketons krystallisirt in goldgelben, glänzenden Nadeln aus einer Mischung von Alkohol und Ligroin und schmilzt bei 181°. Das Benzylidenketon, sein Oxim und sein Hydrazon wurden bereits von Garelli[2]) erhalten. — Das *Dibromid* des 3-5-Dimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexens bildet ein sehr unbeständiges, farbloses Oel, das mit überschüssigem Brom ein *Tetrabromderivat* (Nädelchen aus Alkohol) vom Schmelzp. 136° liefert. Durch Erhitzen des Dibromids auf 100 bis 120° entsteht unter HBr-Abspaltung *s-Xylenol*, $C_6H_3\overset{3,5}{(CH_3)_2}\overset{1}{OH}$, welches bei 64° schmilzt, bei 220 bis 221° siedet und ein *Tribromid*, $C_6(CH_3)_2Br_3OH$, vom Schmelzp. 165° liefert. *Tetrahydro-s-xylidin*,




[1]) Ann. Chem. 215, 48; JB. f. 1882, S. 491 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, I, 567—569; JB. f. 1893, S. 1439.

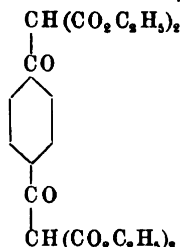
läſst sich sowohl durch Reduction des Oxims des 3-5-Dimethyl-$\varDelta_2$-keto-R-hexens als durch Erhitzung des Ketons mit Ammoniumformiat darstellen. Es ist eine starke, bei 169 bis 170° siedende Base von amidartigem Geruch, welche Kohlensäure aus der Luft sehr energisch anzieht und sehr flüchtig ist. Im chemischen Verhalten gleicht die Base dem Bornylamin und dem Tetrahydro-$\beta$-naphtylamin. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{15}N.HCl$, krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Aether in Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 140 bis 150°. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in orangegelben Blättchen und zersetzt sich bei ca. 260°. Der *Harnstoff* des Tetrahydro-s-xylidins, $C_9H_{16}ON_2$, entsteht durch Erwärmen des Chlorhydrats der Base mit cyansaurem Kali in wässeriger Lösung. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 185° und ist schwer löslich in heiſsem Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Der *Phenylsulfoharnstoff*, $C_{15}H_{20}N_2S$, entsteht aus der Base mit Phenylsenföl in ätherischer Lösung und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 172°. *Min.*

Emil Knoevenagel in Heidelberg. Verfahren zur Darstellung von Derivaten des $\varDelta_2$-Keto-R-hexens. D. R-P. Nr. 73793 vom 7. März 1893 [1]. — 1-5-($\delta$)-Diketone, in denen an sechster Stelle, von der einen Carbonylgruppe aus gerechnet, eine Methylen- oder Methylgruppe sich befindet, können mit üblichen Condensationsmitteln unter Wasseraustritt zu $\varDelta_2$-Keto-R-hexenen condensirt werden. Bezüglich der Nomenclatur dieser Verbindungen ist die frühere Abhandlung zu vergleichen [2]. So erhält man z. B. durch Kochen von Benzalacetessigester und Desoxybenzoin mit alkoholischem Kali aus dem intermediär gebildeten Benzylidenacetessigesterdesoxybenzoin unter Austritt von Wasser und Abspaltung der Carboxäthylgruppe das *3-4-5-Triphenyl-$\varDelta_2$-keto-R-hexen*, welches beim Erkalten auskrystallisirt (Schmelzp. 186°). Benzylidendiacetessigester und Methylendiacetessigester liefern unter dem condensirenden Einfluſs von Salzsäuregas *3-Methyl-5-phenyl-4-6-dicarboxäthyl-$\varDelta_2$-keto-R-hexen* (Schmelzp. 86°) bezw. *3-Methyl-4-6-dicarboxäthyl-$\varDelta_2$-keto-R-hexen* (ein Oel). Aus letzterem erhält man durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure mittelst Schwefelsäure das *3-Methyl-$\varDelta_2$-keto-R-hexen* (Siedep. 202 bis 203°). Die auf diese Weise dargestellten ringförmigen

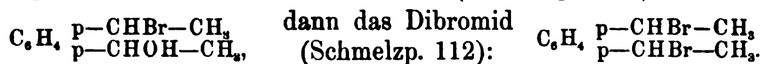
[1] Patentbl. 15, 264. — [2] Ber. 26, 1085; JB. f. 1893, S. 1473; siehe auch das vorangehende Referat.

Derivate des $\Delta_2$-Keto-R-hexens, welche durch Hydroxylamin in Oxime übergeführt werden können, ferner Bromadditions- und -substitutionsproducte liefern u. s. w., sollen zu technischen und therapeutischen Zwecken verwendet werden. *Min.*

Harry Ingle. Ueber Paradiacetylbenzol[1]). — Durch Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Dinatriummalonsäureester entsteht der bei 110° schmelzende *Terephtalyldimalonsäureester*




Derselbe liefert bei ein- bis zweitägigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter anderem das *p-Diacetylbenzol* vom Schmelzp. 114°. *Paradi-α-oxäthylbenzol*, sein durch Na-Amalgam erhaltenes Reductionsproduct, ist ein Oel. Durch Bromwasserstoff und Eisessig entsteht zuerst das Monobromid (Schmelzp. 136°):




Dieses verliert, mit Chinolin erhitzt, 2 Mol. HBr, um in das petrolartig riechende *Divinylbenzol*,




überzugehen. Dasselbe verharzt beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck. Sein *Tetrabromid* schmilzt bei 156,5°. Sein Dihydrobromid ist mit dem oben beschriebenen *Paradi-α-bromäthylbenzol* identisch. *Mg.*

M. Carlson. Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons. Zweite Mittheilung[2]). — Während aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons bei der Verseifung mit wässeriger Salzsäure zwei isomere Lactonsäuren entstehen, welche durch Alkali in die gleiche Phenylmethyldioxyglutarsäure übergehen[3]), werden durch rauchende Salzsäure und beim Verseifen mit Kalilauge zwei einbasische Säuren von der gleichen empirischen Formel $C_{11}H_{12}O_3$ erhalten. Erstere schmilzt bei 124°, letztere bei 101 bis 102°. Beide sind ungesättigte Säuren. Wahrscheinlich entstehen hierbei

[1]) Ber. 27, 2526—2529. — [2]) Daselbst, S. 1571—1574. — [3]) Ber. 25, 2728; JB. f. 1892, S. 1616.

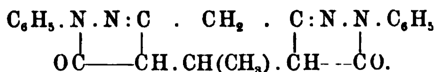
zunächst unter Abspaltung der Hälfte der Blausäure zwei isomere einbasische Ketonsäuren, und aus diesen durch Reduction und Wasserabspaltung zwei ungesättigte Säuren, welche die Carboxylgruppe das eine Mal in der Nähe der Methyl-, das andere Mal in der Nähe der Phenylgruppe enthalten. *Mg.*

E. Knoevenagel. Ueber Derivate des 1-3-Diketocyklohexans [Dihydroresorcins][1]. — Nach den vorliegenden Beobachtungen[2] entsteht stets ein und dasselbe Endproduct, einerlei ob man Acetessigester auf Zimmtsäureester einwirken läfst (A. Michaël und P. Freer), oder ob man Malonsäureester mit Benzylidenaceton (Vorländer, Verfasser) oder Benzylidenacetessigester (H. Vieth) zusammenbringt. Das Endproduct dieser Reactionen ist immer Phenyldihydroresorcin (5-Phenyl-1-3-diketocyklohexan). Die Versuche des Verfassers bestätigten nun die Vermuthung, dafs allgemein aus δ-Ketonsäureestern, welche dem Carboxäthyl an sechster Stelle ein Methyl gegenüber enthalten, durch alkoholabspaltende Mittel Derivate des 1-3-Diketocyklohexans entstehen. Läfst man auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzylidenacetessigester und Malonsäureester Diäthylamin einwirken, so lagern sich die beiden Componenten zusammen zum *Malonsäureesterbenzylidenacetessigester*, $CH_3 . CO . CH(CO_2C_2H_5) . CH(C_6H_5) . CH(CO_2C_2H_5)_2$, welcher aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 148° krystallisirt. Er löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und in Wasser. Löslich in Kalilauge. Liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge oder mit Kaliumalkoholat in der Kälte das Kaliumsalz des *5-Phenyl-4-6-dicarboxäthyl-1-3-diketocyklohexans*. Dieses Salz wird leichter erhalten, wenn man Benzylidenacetessigester und Malonsäureester, in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Kalilauge (1 Mol.) in der Kälte versetzt. Das freie Diketocyklohexan vom Schmelzp. 156° ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzol, löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Durch Kochen mit Kalihydrat in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht das *5-Phenyl-1-3-diketocyklohexan* (Phenyldihydroresorcin) vom Schmelzp. 187 bis 188°, welches mit dem von Michaël und von Vorländer erhaltenen Producte identisch ist und mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung ein *Dichlordihydrodiphenyl*, $C_{12}H_{10}Cl_2$ (Oel vom Siedep. 178 bis 179° bei 22 mm Druck), liefert. Durch Reduction des 5-Phenyl-1-3-diketocyklohexans mit Natrium und Alkohol erhält man ein *Dihydroxyhexahydrodiphenyl*, $C_{12}H_{16}O_2$, (Krystalle aus

---

[1] Ber. 27, 2337—2345. — [2] Vgl. diesen JB., S. 1634 ff.

Wasser), welches bei 157° schmilzt. Das Phenyldiketocyklohexan liefert beim Kochen mit 40proc. Schwefelsäure die β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure von Vorländer. — Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Malonsäureesterbenzylidenacetessigester in der Kälte entsteht ein Körper von der Formel $C_{12}H_{14}O_3$ (Krystalle vom Schmelzp. 85 bis 86°), welcher in Kalilauge unlöslich ist. — Aus Aethylmalonsäureester und Benzylidenacetessigester entsteht bei Gegenwart von Diäthylamin *Aethylmalonsäureesterbenzylidenacetessigester*, welcher Krystalle vom Schmelzp. 154° bildet und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich ist. Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein krystallinischer Körper vom Schmelzp. 90°. — Aus *5-Phenyl-6-carboxäthyl-1-3-diketocyklohexan* und Phenylhydrazin in Eisessiglösung entsteht ein Monohydrazon, $C_{15}H_{16}O_3:N.NH.C_6H_5$, welches aus verdünntem Alkohol in hellgelben Schuppen vom Schmelzp. 130° krystallisirt und in kaltem Wasser, Ligroin, Alkalien und in Säuren löslich ist. — Durch Einwirkung von Malonsäureester auf Aethylidenacetessigester bei Gegenwart von Kaliumalkoholat entsteht das Kaliumsalz des *5-Methyl-4-6-dicarboxäthyl-1-3-diketocyklohexans*, $C_{13}H_{18}O_6$. Das freie Keton wird aus Benzol in flachen Krystallen vom Schmelzp. 85° erhalten. Es ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol, Benzol löslich, in Ligroin unlöslich und krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser (Schmelzp. 75°). Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120° entsteht *Hexamethylendipyrazolon*,



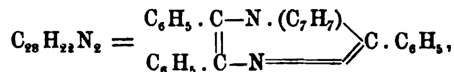
Dieser Körper schmilzt bei 315° und ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in Alkalien und in Säuren. Das Sulfat bildet kleine, weifse Krystalle. *Min.*

Francis R. Japp und W. R. Davidson. Condensation des Benzils mit Malonsäureäthyläther[1]). — Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Benzil mit Malonsäureäther wurden zwei Verbindungen erhalten, der *Monoäthyläther der Benzoinylmalonsäure*, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)(OH).CH(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$, welcher in grofsen Prismen vom Schmelzp. 134° krystallisirt und ein sehr wenig lösliches Natriumsalz giebt, und *Desylenmalonsäure*, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):C(CO_2H)_2$, welche nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 130° bildet. Erwärmt man erstere Verbindung mit Essigsäure, so geht sie unter Abspaltung von Wasser in den

[1]) Chem. News 70, 267—268.

Monoäthyläther der letzteren über. Rauchende Jodwasserstoffsäure wandelt bei ihrem Siedepunkt Desylenmalonsäure um in ein Gemisch von *Desylessigsäure*, Schmelzp. 160°, und *Diphenylcrotolacton*, wobei Kohlensäure entweicht. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet Desylenmalonsäure Kohlensäure ab und geht in *Desylenessigsäure*, $C_6H_5 . CO . C(C_6H_5) : CH . COOH$, über. Diese Substanz wurde in zwei Formen vom Schmelzp. 150° und Schmelzp. 168° erhalten, die im Verhältnifs der Dimorphie, nicht der Stereoisomerie, zu stehen scheinen, da die Substanz vom Schmelzp. 150° nach einigen Wochen spontan in den Körper vom Schmelzp. 168° übergeht. *Min.*

Francis R. Japp und W. B. Davidson. Einwirkung von Benzylamin auf Benzil in Gegenwart von Zinkchlorid [1]). — Aus dem bei 100° erhaltenen Reactionsproduct haben die Verfasser neben *Tetraphenylazin* ($C_{28}H_{20}N_2$, Schmelzp. 246°) *Benzyllophin* und *Dibenzyllophiniumchlorid* erhalten. Ersteres ist ein tertiäres Amin, es besitzt die Formel

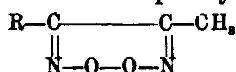


den Schmelzp. 164° und wird auch durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Lophin gebildet. Die Ammoniumbase wurde aus der Reactionsmasse durch Aetherfällung der alkoholischen Lösung zunächst als ein mit 3 Mol. Aether krystallisirendes Chlorzinkdoppelsalz in glänzenden, bei 248° schmelzenden Krystallen erhalten. Das aus diesem Doppelsalze abgeschiedene Ammoniumchlorid hat die Zusammensetzung $C_{35}H_{29}N_2Cl$, krystallisirt in Prismen, welche beim raschen Erhitzen bei 253° schmelzen, und entsteht aus der vorbeschriebenen Base durch Anlagerung von Benzylchlorid. Beide Verbindungen geben Platinsalze. Die Verfasser regen zu Untersuchungen an, ob nicht auch andere aromatische primäre Amine mit Diketonen entsprechende Umsetzungen geben. *Kw.*

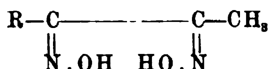
Franz Feist. Notizen über Reductionsversuche mit Benzildioxim [2]). — Verfasser reducirte das $\beta$-Benzildioxim vom Schmelzp. 266 bis 267° mit Natrium in alkoholischer Lösung zu *Diphenyläthylendiamin*, dessen Carbaminat bei 106° schmilzt. Aus diesem wurden erhalten das Chlorhydrat $C_{14}H_{16}N_2 . 2 HCl + 2 H_2O$ (Schmelzp. 248°), das Platinchloriddoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 . H_2PtCl_6 + 2 H_2O$ (Schmelzp. 222 bis 225°), das Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2 . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Schmelzp. 220°) und die freie Base vom Schmelzp. 90 bis 92°. *Mg.*

[1]) Chem. News 69, 118. — [2]) Ber. 27, 213—217.

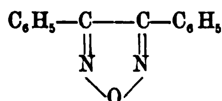
A. Angeli und G. Malagnini. Ueber die Configuration einiger Glyoxime[1]). — Aus früheren Untersuchungen zog Angeli den Schlufs, dafs die aus den Oximperoxyden:



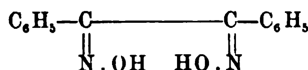

durch geeignete Reduction entstehenden Glyoxime die räumliche Configuration:



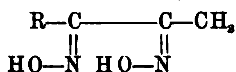

besitzen. Wie die erwähnten Peroxyde, welche durch salpetrige Säure aus einigen ungesättigten Verbindungen entstehen, verhält sich in der That das Peroxyd des Benzildioxims, welches bei der Reduction das sogenannte $\gamma$-Benzildioxim liefert. Für letztere Verbindung haben Hantzsch und Werner auf Grund der von V. Meyer beobachteten Thatsachen und besonders wegen des leichten Ueberganges in das Furazanderivat:




die Configuration:



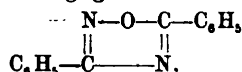

aufgestellt. Die aus den Peroxyden von Angeli erhaltenen Glyoxime wandeln sich in isomere Verbindungen um. Während die Acetylderivate der ersteren Furazanderivate liefern, was ihre Analogie mit dem $\gamma$-Benzildioxim erweist, zeigen die entsprechenden Derivate der Isomeren nicht dieselbe Umwandlung. Auf Grund der von Hantzsch und seinen Schülern über die Wirkung der Alkoholgruppen auf die Configuration der Oxime gesammelten Erfahrungen hat Angeli der zweiten Glyoximreihe die Configuration:



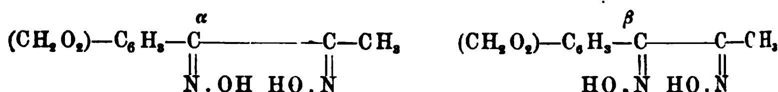

beigelegt. Sie würden demnach dem $\alpha$-Benzildioxim entsprechen. Beckmann und Köster haben nun auf Grund der Umwandlungen, welchen das $\alpha$- und das $\gamma$-Benzildioxim durch $PCl_5$ bezw. $POCl_3$ unterliegen, die von Hantzsch und Werner diesen Verbindungen beigelegte Configurationsformel mit einander vertauscht. Die von

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 131—145.

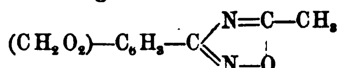
Beckmann und Köster beobachteten Umwandlungen sind kurz die folgenden: *β*-Benzildioxim liefert Oxanilid, $C_6H_5.NH.CO.CO$ $NH.C_6H_5$; die *α*-Verbindung geht in Dibenzenylazoxim:



über, während die *γ*-Verbindung unter geeigneten Umständen aufser dem letzteren Körper auch Phenylbenzoylharnstoff, $C_6H_5$ $.NH.CO.NH.CO.C_6H_5$, liefern kann. Die Thatsache, dafs aus zwei verschieden configurirten Verbindungen ein und derselbe Körper entsteht, berechtigt nach den Verfassern in keiner Weise die von Beckmann und Köster vorgeschlagene Configurationsvertauschung, und um die Sachlage zu erklären, haben sie die Umwandlungen der aus Isosafrol entstehenden zwei Glyoxime:



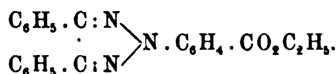
untersucht. Das *α-Glyoxim* reagirt heftig mit Phosphoroxychlorid und aus dem braunen Reactionsproduct kann man eine bei 116 bis 117° schmelzende Verbindung $C_{10}H_8O_3N_2$ isoliren. Die Constitution dieser Verbindung wird durch die Formel:



ausgedrückt, was auch durch die Synthese bewiesen worden ist In der That geht das Piperonylsäurenitril mit Hydroxylamin in das *Piperonylamidoxim*, $C_8H_8O_3N_2$ (Schmelzp. 143°), über, dessen Acetylderivat, $C_{10}H_{10}O_4N_2$ (Schmelzp. 128°), beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt das oben genannte Azoxim liefert. Läfst man dagegen die mit Eis und Kochsalz abgekühlte ätherische Lösung des *α*-Glyoxims mit Phosphorpentachlorid reagiren, so entsteht aufser dem erwähnten, in Benzol leicht löslichen Azoxim auch der in Benzol unlösliche *Acetylpiperylharnstoff*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$ $= CH_3.CO.NH.CO.NH.C_6H_3(O_2CH_2)$ (Schmelzp. 216°), dessen Constitution aus der Spaltung durch Alkalilauge hervorgeht. Es wurde in der That Ammoniak und Essigsäure nachgewiesen, nicht aber Methylamin, Piperonylsäure oder Oxalsäure, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn der Körper die Constitution $(CH_2O_2).C_6H_3$ $.CO.NH.CO.NH.CH_3$ oder $(CH_2O_2).C_6H_3.NH.CO.CO.NH.CH_3$ besessen hätte. Aus dem *β-Dioxim* entsteht sowohl mit $POCl_3$ als mit $PCl_5$, neben Piperonylsäurenitril, das bei 116 bis 117° schmelzende Azoxim. Das Acetylderivat des *α*-Dioxims liefert mit Aetz-

alkalien die bei 86° schmelzende Furazanverbindung, während das des $\beta$-Dioxims sich in Kalilauge unter Verseifung auflöst. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° während drei Stunden geht das $\alpha$-Dioxim vollständig in das Furazanderivat über, bei der $\beta$-Verbindung dagegen ist die Umwandlung nur partiell. Beim Erhitzen auf 130° ist die Umwandlung der $\alpha$-Verbindung in das Furazanderivat nur partiell, es bildet sich aber dabei $\beta$-Dioxim. Dieses bleibt unter denselben Versuchsbedingungen gröfstentheils unverändert und liefert wenig Furazanderivat. Die mitgetheilten Ergebnisse zeigen den engen Zusammenhang, welcher zwischen den beiden studirten Dioximen und dem $\gamma$- resp. $\alpha$-Dioxim des Benzils besteht. Man kann aber daraus keine Schlüsse über die Configuration derselben ableiten, da aus beiden eine und dieselbe Substanz, das Azoxim, entsteht. *Mio.*

K. Auwers und A. Clos. Ueber die Carbonsäuren der Benzilhydrazone[1]. — *Benzilmonohydrazon-p-carbonsäure*, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_4.COOH$, entsteht durch Erwärmen von Benzil mit p-Hydrazinbenzoësäure und Alkohol auf dem Wasserbade. Hellgelbe, mikroskopische Prismen aus heifsem Alkohol. Schmelzp. 212°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Benzildihydrazon-p-dicarbonsäure*, $C_{28}H_{22}O_4N_4$, aus 1 Mol. Benzil und 2 Mol. p-Hydrazinbenzoësäure, bildet mikroskopische Prismen, die über 320° schmelzen. Sehr schwer löslich oder unlöslich in den meisten Solventien. — *Benziloximhydrazon-p-carbonsäure*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$, entsteht aus molekularen Mengen von Benzil-$\alpha$-monoxim und p-Hydrazinbenzoësäure beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100°. Derbe Prismen oder kleine Blättchen aus siedendem Alkohol. Schmelzp. 249 bis 250°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. $\beta$-Benzilmonoxim reagirt nicht mit der Hydrazinbenzoësäure. Das *Acetylderivat* der Benziloximhydrazon-p-carbonsäure, $C_{23}H_{19}O_4N_3$, bildet Blättchen vom Schmelzp. 176°. Der *Aethylester*, $C_{23}H_{21}O_3N_3$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol und concentrirter Salzsäure auf 140° und krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 226°. Bei längerer Einwirkung von Salzsäure spaltet der Ester 1 Mol. Wasser unter Bildung des *Triphenylosotriazoncarbonsäureester*,



[1]) Ber. 27, 1133—1140.

welcher aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 99° krystallisirt. Daneben erfährt der Benziloximhydrazon-p-carbonsäureester eine eigenthümliche Umwandlung in den *Diäthylester der Benzildihydrazon-p-dicarbonsäure*, $C_{32}H_{30}O_4N_4$, welcher auch aus Benzilmonohydrazon-p-carbonsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol bei 100° entsteht und derbe Prismen vom Schmelzp. 229° bildet. — Die freie *Triphenylosotriazon-p-carbonsäure*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, wird aus dem Ester erhalten und krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 258°. — *Benzilmonohydrazon-o-carbonsäure*, $C_{21}H_{16}O_3N_2$, aus Benzil und o-Hydrazinbenzoësäure, schmilzt bei 212°. — *Benzildihydrazon-o-dicarbonsäure*, $C_{28}H_{22}O_4N_4$, schmilzt bei 320°. — *Benziloximhydrazon-o-carbonsäure*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$, aus Benzil-α-monoxim, o-Hydrazinbenzoësäure und Alkohol bei 100°, krystallisirt aus concentrirter heifser Essigsäure in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 226°. Bei 120° entsteht aus Benzil, o-Hydrazinbenzoësäure und Alkohol das Anhydrid der o-Hydrazinbenzoësäure $C_7H_6ON_2$. — Durch gelindes Erwärmen von Benziloximhydrazon-o-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht der Körper $C_9H_8O_2N_2$, der aus verdünntem Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 175° krystallisirt. *Min.*

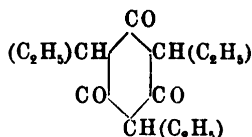
## Tri- und Tetraketone.

L. Claisen. Bemerkung über die Isomerien bei den 1-3-Triketonen und den Oxymethylenverbindungen [1]. — *Dibenzoylaceton*, $CH_3.CO.CH(CO.C_6H_5)_2$, *Formylphenylessigäther* und *Tribenzoylmethan* kommen in je zwei Modificationen vor, welche Verfasser früher trotz ihrer erheblichen chemischen Differenzen für stereoisomer gehalten hat. Nachdem sich nunmehr gezeigt hat, dafs die neutralen Modificationen des Dibenzoylacetons und des Tribenzoylmethans durch alkoholisches Natriumäthylat glatt und schon bei 0° in die Natriumsalze der aciden Formen übergeführt werden, glaubt Verfasser, dafs in den beiden Modificationen des Tribenzoylmethans die zwei tautomeren Formen $C_6H_5.CO.CH(CO.C_6H_5)_2$ und $C_6H_5.C(OH):C(CO.C_6H_5)_2$ vorliegen. In gleicher Weise würde dann auch die Isomerie der beiden Dibenzoylacetone und der beiden Formylphenylessigäther zu erklären sein. Die acide Form des Tribenzoylmethans ist sehr wenig beständig; beim *Acetyldibenzoylmethan* sind beide Modificationen von fast gleicher

[1]) Ber. 27, 114—118.

Beständigkeit; *Diacetylmonobenzoylmethan* und *Triacetylmethan* wurden bisher nur in den aciden Formen erhalten. Demnach nimmt in der Reihe $CHB_3$, $CHB_2A$, $CHBA_2$, $CHA_3$ (B = Benzoyl, A = Acetyl) die Neigung zur Bildung der aciden Form um so mehr zu, je mehr Benzoylgruppen durch das negativere Acetyl ersetzt sind. *Min.*

A. Combes. Synthese von Hexamethylenderivaten, Triäthylcyklohexantrion [1]). — Erhitzt man vollkommen reines Butyrylchlorid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 60°, so tritt Salzsäureentwickelung ein. Ist alles im Butyrylchlorid enthaltene Chlor als Salzsäure ausgetreten, was man nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen erreicht, so bringt man das Reactionsproduct in Wasser, sammelt das abgeschiedene schwere Oel und destillirt dasselbe zuerst unter gewöhnlichem Druck, dann unter vermindertem Druck. Man gewinnt so eine farblose, krystallisirte Substanz, die bei 107° schmilzt und bei 216° unter 15 mm Druck siedet. Diese Verbindung entspricht der Formel $C_{12}H_{18}O_3$ und ist entstanden gemäfs der Gleichung: $3\,C_4H_7OCl = 3\,HCl + C_{12}H_{18}O_3$. Wird hingegen das Butyrylchlorid mit viel Chloroform erst verdünnt und dann in obiger Weise behandelt, so erhält man Butyron. Die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ verhält sich Lackmus und Phenolphtaleïn gegenüber wie eine einbasische Säure, trotzdem sie nicht den Charakter einer Säure besitzt. Durch wässerige, 25 proc. Kalilauge wird die Verbindung beim Erhitzen im Rohre auf 150 bis 160° in Butyron und Buttersäure gespalten. Dafs in dem Körper $C_{12}H_{18}O_3$ ein *Triäthyl-1-3-5-cyklohexantrion-2-4-6* vorliegt (vergl. die Formel), geht aus seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin hervor. Bei Wasserbadtemperatur entsteht ein festes, aber wenig beständiges Trihydrazon. Ferner erhält man, wenn man die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ mit einem grofsen Ueberschufs von Zinkstaub destillirt, neben anderen Kohlenwasserstoffen einen




Kohlenwasserstoff, der bei der Temperatur des symmetrischen Triäthylbenzols siedet. Die Verbindung ist also Triäthylphloroglucin. *Tr.*

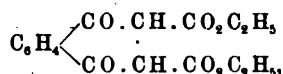
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 710—717.

Ernst Schwerin. Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Ketone, sowie auf Phtalsäureester und Bernsteinsäureester[1]). — Durch Einwirkung von Natriumalkoholat (resp. Natrium) auf Phtalsäureester und Ketone gelangte Verfasser zu Ketoderivaten des $\alpha\gamma$-Diketohydrindens, zu Triketonen von der Formel $C_6H_4 <^{CO}_{CO}> CH.CO.R$. Aus Phtalsäureester und Aceton entsteht beim Erwärmen mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade die Natriumverbindung $NaOOC.C_6H_4.CO.CHNa.CO.CH_3$, welche mit Chlorbaryumlösung das Baryumsalz $C_{11}H_8O_4Ba + H_2O$ liefert. Durch Zersetzen der Natriumverbindung mit Salzsäure entsteht *Acetyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden*, $C_6H_4 <^{CO}_{CO}> CH.CO.CH_3$, welches aus siedendem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 110° krystallisirt. Der Körper ist in Chloroform, Benzol, Aether, heifsem Alkohol und in Natronlauge leicht löslich. Die Darstellung eines Trioxims gelang nicht. Das *Monohydrazon*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, bildet weifse, an der Luft zersetzliche Nadeln vom Schmelzp. 184 bis 185°. — Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Acetophenon erhält man analog die Salze $C_{16}H_{10}O_4Na_2$ und $C_{16}H_{10}O_4Ba$. Durch Zersetzen der Natriumverbindung entsteht *Benzoyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden*, $C_6H_4 <^{CO}_{CO}> CH.CO.C_6H_5$, welches aus siedendem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 108° krystallisirt. In Chloroform, Benzol, heifsem Alkohol, Natronlauge und Alkalicarbonat leicht, in Aether und in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Liefert mit Natriumalkoholat ein gelbes, krystallinisches Additionsproduct $C_{18}H_{15}O_4Na$, welches wohl die Gruppe: $C(ONa)(OC_2H_5)$ enthält. Durch Behandeln des Triketons mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung in der Wärme entsteht das *Trioxim*, $C_{16}H_{13}O_3N_3 + H_2O$, welches aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 232° unter Zersetzung schmilzt. Löslich in Aether und Natronlauge. Das *Trihydrazon*, $C_{34}H_{28}N_6$, krystallisirt aus Benzol, schmilzt bei 163 bis 167° und zersetzt sich auch leicht. — Aus Phtalsäureester und Aethylmethylketon entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat eine Natriumverbindung $C_6H_4 <^{CO}_{CO}> CNa.CO.C_2H_5$ (gelbe Nadeln aus Alkohol) und aus dieser durch Salzsäure das entsprechende *Triketon*, $C_{12}H_{10}O_3$. Dieses krystallisirt aus

[1]) Ber. 27, 104—114.

Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 103° und ist in Aether, siedendem Alkohol, kochendem Wasser, in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak löslich. — *Hydronaphtochinondicarbonsäureester*,



entsteht neben Succinylobernsteinsäureester (Hauptproduct) bei der Einwirkung von Natriumalkoholat (1 Mol.) auf Phtalsäureester (1 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.). Krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 63°, reducirt Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen und ist in Alkalien löslich. Der Körper ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, siedendem Alkohol leicht löslich; in heifsem Methylalkohol löst er sich leichter, als der Succinylobernsteinsäureester. Bei Anwendung von 2 Mol. Natriumalkoholat entsteht unter nicht genau ermittelten Bedingungen ein Körper $C_{12}H_8O_6$ (weifse, rhombische Blättchen aus Methylalkohol), welcher bei 120° schmilzt und trotz der analytischen Uebereinstimmung nicht die Hydronaphtochinondicarbonsäure zu sein scheint. *Min.*

H. G. Söderbaum. Ueber einige aromatische Tetraketone. II.[1]). — *1-2-4-Xyloylformoxim*, $(\overset{1\,2}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{4}{C}O.CH:NOH$. Das in gelben Nadeln krystallisirende Natriumsalz entsteht durch Behandeln von 1-2-4-Xylylmethylketon vom Siedep. 241 bis 244° (20 g) mit Amylnitrit (15,8 g), Natrium (3,1 g) und Alkohol (62 g). Das freie Formoxim krystallisirt aus Benzol in gelblichen Prismen oder dicken Tafeln vom Schmelzp. 121° und ist in Alkohol, Aether, kochendem Benzol leicht, in heifsem Ligroin sehr schwer löslich. Liefert mit Acetylchlorid ein Additionsproduct, aus welchem man mit Eiswasser die *Acetylverbindung*, $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).CO.CH_3$, erhält. Diese stellt lange, schneeweifse Nadeln vom Schmelzp. 130 bis 131° dar und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Durch Einwirkung von Cyankalium auf die Acetylverbindung entsteht das sehr zersetzliche, krystallinische, schwefelgelbe *1-2-4-Xyloylformoin*, $(\overset{1.2}{C}H_3)_2.C_6H_3.\overset{4}{C}O.CH(OH).CO.\overset{4}{C}O.C_6H_3(\overset{1.2}{C}H_3)_2$, welches bei 146° schmilzt, in Aether sehr leicht, in Alkohol und heifsem Benzol leicht löslich ist, sich aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren läfst. Mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,35 liefert das Formoin das

[1]) Ber. 27, 658—663.

*Monohydrat des Dixylyltetraketons* (1-2-4), $(CH_3)_2 . C_6H_3 . CO . C(OH)_2 . CO . CO . C_6H_3(CH_3)_2$, welches aus Benzol in kurzen, gelben Prismen vom Schmelzp. 108° krystallisirt. In Aether, in siedendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ziemlich leicht, in Ligroin schwer löslich. — *1-4-2-Xyloylformoxim*, $(\overset{1\ 4}{CH_3})_2 C_6H_3 . \overset{2}{C}O . CH : NOH$, wird aus 1-4-2-Xylylmethylketon (Siedep. 219 bis 222°), Amylnitrit und Natriumalkoholat erhalten. Krystallisirt aus heifser Ligroin-Benzolmischung in langen, gelblichen Nadeln, die bei 63° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in heifsem Petroläther schwer löslich sind. Die entsprechende *Acetylverbindung*, $(CH_3)_2 . C_6H_3 . CO . CH(OH) . N(OH) . CO . CH_3$, krystallisirt aus Aceton in harten, weifsen Warzen vom Schmelzp. 135 bis 136°. In Aether und siedendem Benzol ziemlich leicht, in Alkohol etwas leichter, in heifsem Aceton noch leichter löslich. — *1-4-2-Xyloylformoin*, $(\overset{1.4}{C}H_3)_2 . C_6H_3 . \overset{2}{C}O . CH(OH) . CO . \overset{2}{C}O . C_6H_3(\overset{1.4}{C}H_3)_2$, wird mittels Cyankalium erhalten und stellt gelbe, keulenförmige, mikroskopische und ziemlich unbeständige Prismen vom Schmelzp. 164 bis 168° dar. In Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich. Durch Oxydation des Formoins mit Salpetersäure in der Kälte entsteht das *Monohydrat des Dixylyltetraketons* (1-4-2), $C_{20}H_{20}O_5$, das aus Benzol in hochgelben Prismen krystallisirt. Schmelzp. 109 bis 110° unter Aufschäumen. In Alkohol, Aether und kochendem Eisessig leicht, in warmem Schwefelkohlenstoff mäfsig, in Ligroin schwer löslich. *Min.*

Wilhelm Abenius. Zur Kenntnifs der Formoine [1]. — Die von Söderbaum und Abenius [2] durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzoylformoin als Nebenproduct erhaltene Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ ist *β-Aethylbenzoylformoin*, $C_6H_5 . C(OH) : C(OC_2H_5) . CO . CO . C_6H_5$. In theoretischer Ausbeute wird der Körper gewonnen, wenn man das Benzoylformoin in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt. Durch verdünnte Kali- oder Natronlauge wird er leicht aufgenommen und aus der Lösung durch Säuren ausgefällt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Diphenyltetraketon. Das *Acetylderivat*, $C_{20}H_{18}O_5$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 121 bis 122°. Das *Benzoylderivat*, $C_{25}H_{20}O_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Krystallaggregaten vom Schmelzp. 147°

[1]) Ber. 27, 706—719. — [2]) Ber. 25, 3468; JB. f. 1892, S. 1572.

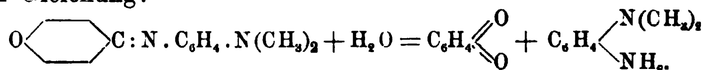
und ist in warmem Alkohol und Benzol leicht löslich. Das *p-Toluylderivat*, $C_{26}H_{22}O_5$, bildet lanzenähnliche Krystalle aus heifsem Alkohol, die bei 125 bis 126° schmelzen und sich leicht in warmem Alkohol, in Benzol und Aether lösen. Das *Cuminoylderivat*, $C_{29}H_{28}O_5$, bildet weifse Prismen aus Alkohol, die sich in kaltem Alkohol nur spärlich, in heifsem Alkohol, in Benzol und Aether sehr leicht lösen. Beim Kochen mit starker Kalilauge werden diese Derivate glatt in β-Aethylbenzoylformoin und die entsprechenden Säuren gespalten. Beim Erhitzen von β-Aethylbenzoylformoin mit Phenylisocyanat und Benzol im Rohr auf 140 bis 150° entsteht der *Phenylcarbaminsäureester*, $C_{25}H_{21}O_5N$, der in perlmutterglänzenden Blättchen oder Prismen krystallisirt und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, sehr leicht löslich ist. Schmelzp. 159 bis 160°. *β-Methylbenzoylformoin*, $C_{17}H_{14}O_4$, wird in analoger Weise, wie die Aethylverbindung, dargestellt und verhält sich ebenso. Das *Acetylderivat*, $C_{19}H_{16}O_5$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 95°. Das *Cuminoylderivat*, $C_{27}H_{24}O_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in zu weifsen Ballen vereinigten Prismen vom Schmelzp. 112°; leicht löslich in Benzol, Aether und heifsem Alkohol. — *β-Amylbenzoylformoin*, $C_{21}H_{22}O_4$, entsteht durch Versetzen der amylalkoholischen Lösung des Benzoylformoins mit rauchender Salzsäure, bildet gelbe Nadeln und ist in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht löslich. — *β-Benzylbenzoylformoin*, $C_{23}H_{18}O_4$, wird wie die vorige Verbindung dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183°. — *β-Aethyl-p-toluylformoin*, $C_7H_7 . C(OH) : C(OC_2H_5) . CO . CO . C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von HCl-Gas auf p-Toluylformoin in äthylalkoholischer Lösung und krystallisirt aus Ligroin in dünnen, bei 140 bis 146° schmelzenden Blättchen. Leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwieriger in Ligroin löslich. Das *Benzoylderivat* bildet ein amorphes Harz. — *αβ-Diäthylbenzoylformoin*, $C_6H_5 . C(OC_2H_5) : C(OC_2H_5) . CO . CO . C_6H_5$, entsteht durch Kochen von β-Aethylbenzoylformoin in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Jodäthyl. Flächenreiche, glänzende Krystalle (aus heifsem Alkohol). Schmelzp. 83 bis 84°. In heifsem Alkohol, in Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Verhält sich gegen Alkalien und verdünnte Säuren vollkommen neutral. — *α-Aethylbenzoylformoin*, $C_6H_5 . C(OC_2H_5) : C(OH) . CO . CO . C_6H_5$, bildet sich beim Eintragen der vorigen Verbindung in concentrirte Schwefelsäure. Die Lösung wird mit Eiswasser verdünnt und der Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Gelbe,

monokline Prismen vom Schmelzp. 137 bis 138°. Leicht in Aether und bei der Siedehitze auch in Alkohol und Benzol löslich. Der Körper wird von verdünnter Kali- oder Natronlauge gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas wird die Diäthylverbindung zurückgewonnen. Das *Acetylderivat*, $C_{20}H_{18}O_5$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 114 bis 115°. — Der *Bromkörper*, $C_6H_5.CBr(OC_2H_5).CO.CO.CO.C_6H_5$, bildet sich sowohl aus dem Diäthyl-, als aus dem α-Aethylbenzoylformoin beim Schütteln mit der berechneten Menge Brom in Wasser. In Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in glänzenden, hochgelben Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 101 bis 102°. Der Reactionsverlauf bei der Bildung dieses Bromides ist wahrscheinlich der, dafs die intermediär gebildeten (nicht isolirten) Dibromide $C_6H_5.CBr(OC_2H_5).CBr(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$, resp. $C_6H_5.CBr(OC_2H_5).CBr(OH).CO.CO.C_6H_5$ Bromäthyl resp. Bromwasserstoff abspalten. — *α-Methyl-β-äthylbenzoylformoin*, $C_6H_5.C(OCH_3):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$, entsteht durch Kochen von β-Aethylbenzoylformoin in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl. Kleine Krystallgruppen aus Alkohol. Schmelzp. 105°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Wird von concentrirter Schwefelsäure in das *α-Methylbenzoylformoin* übergeführt. — *Diacetylbenzoylformoin*, $C_6H_5.C(O.CO.CH_3):C(O.CO.CH_3).CO.CO.C_6H_5$, aus Benzoylformoin und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, aus farblosen Tafeln zusammengesetzten Rosetten vom Schmelzp. 158°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroin. In den Mutterlaugen findet sich eine isomere Diacetylverbindung, welche farblose Prismen vom Schmelzp. 124 bis 125° bildet. *Min.*

---

## Chinone.

P. H. Bayrac. Methode zur Darstellung von p-Chinonen mit Hülfe der Indophenole [1]). — Wie Verfasser schon früher gezeigt hat, werden die Indophenole durch die Einwirkung der Schwefelsäure glatt in Chinone verwandelt gemäfs der nachstehenden Gleichung:

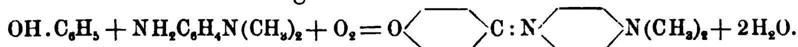


$$O{<}\bigcirc{>}C:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4{<}^{O}_{O} + C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{NH_2}.$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1129—1130.

Auf diese Umsetzung gründet Verfasser ein Verfahren zur Darstellung von Chinonen. Man zerreibt zu diesem Zwecke 10 g des Indophenols, giebt das Pulver in einen langhalsigen Kolben, vermischt mit 50 ccm Wasser und läſst nach und nach 20 g Schwefelsäure zutropfen. Man schüttelt den leicht verschlossenen Kolben um; Erwärmen ist nicht nöthig, da die durch das Vermischen der Schwefelsäure mit dem Wasser frei werdende Wärme ausreicht. Nach vollendeter Umsetzung läſst man erkalten, extrahirt mit Aether und beseitigt aus der abgetrennten, ätherischen Lösung den Aether mittelst eines Luftstromes. Dieses Verfahren liefert in kurzer Zeit sehr gute Ausbeuten an reinem Chinon. Bei den Indophenolen des Paraxylenols, des Carvacrols und Thymols ist die Ausbeute an entsprechendem Chinon theoretisch bei dem Indophenol des Phenols 80 Proc., bei den Indophenolen des Kresols (o- u. m-) ca. 65 Proc. *Tr.*

H. P. Bayrac. Ueber eine Reihe von Indophenolen. Allgemeine Darstellungsmethode [1]). — Um *Indophenole* leicht und mit guter Ausbeute zu erhalten, läſst Verfasser das Chlorhydrat des p-Amidodimethylanilins auf das Phenol nicht in alkalischer, sondern in essigsaurer Lösung reagiren. Zu diesem Zwecke reducirt er p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit Zinkstaub, bringt dann das wässerige Filtrat zu Phenol, das in Eisessig gelöst ist, und fügt schlieſslich eine kalte Lösung von Kaliumdichromat hinzu. Beim Umrühren bildet sich das Indophenol und setzt sich ab. Man erhält nach dieser Methode eine Ausbeute von ca. 60 Proc. Das Indophenol des Phenols entsteht beispielsweise gemäſs der nachstehenden Gleichung:



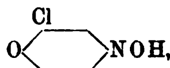
$$OH.C_6H_5 + NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 + O_2 = O\langle C_6H_4 \rangle C:N\langle C_6H_4 \rangle N(CH_3)_2 + 2H_2O.$$

Auſser dem eben angeführten Indophenol des Phenols, welches Möhlau schon beschrieben hat, sind vom Verfasser noch folgende Indophenole dargestellt worden. *Indophenol vom o-Kresol*, $C_{15}H_{16}N_2O = O(CH_3)C_6H_3:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Rhombische Krystalle mit grünlichem Reflex. Schmelzp. 123°. *Indophenol vom m-Kresol*, $C_{15}H_{16}N_2O$, Prismen mit goldgelbem Reflex, Schmelzp. 117 bis 118°. *Indophenol vom p-Xylenol*, $C_{16}H_{18}N_2O = O(CH_3)_2 C_6H_2:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Lange Blättchen von rothbrauner Farbe. Schmelzp. 125 bis 126°. *Indophenol vom o-Aethylphenol*, $C_{16}H_{18}N_2O = O(C_2H_5)C_6H_3:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Rhombische Krystalle mit goldgelbem Reflex. Schmelzp. 83 bis 84°. *Indophenol vom Thymol*,

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 1131—1136.

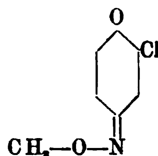
$C_{18}H_{22}N_2O = O(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Dieser Körper ist schon früher beschrieben. *Indophenol vom Carvacrol*, $C_{18}H_{22}N_2O$. Rhomboidale Blättchen mit goldgelbem Reflex. Schmelzp. 87 bis 88°. *Tr.*

F. Kehrmann. Ueber raumisomere Chinonoxime. I. Ueber raumisomere Aether und Ester des Monochlorchinonmetaoxims [1]. — J. L. Bridge [2]) stellte aus dem Chlorchinonmetaoxim,




welches Verfasser durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Monochlorchinon erhalten hatte, zwei isomere Benzoate dar und schliefst daraus, dafs das Oxim des Verfassers nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Ortho- und Metaderivat sei und daher die vom Verfasser gezogenen Schlüsse über den Einflufs von Halogenatomen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitrosogruppe hinfällig seien. Verfasser nahm die früheren Untersuchungen wieder auf und wies Folgendes nach: I. Die beiden von Bridge dargestellten Benzoate sind Derivate des Chlorchinonmetaoxims. II. Die beiden Benzoate des Chlorchinonmetaoxims lassen sich in einander überführen. Diese Beobachtung zeigt, dafs Orts-Isomerie nicht vorliegen kann. III. Die beiden von Bridge dargestellten Methyläther des Chlorchinonmonoxims sind Derivate des Metaoxims und structuridentisch; für dieselben bleibt, Polymerie ausgenommen, kein anderes Erklärungsprincip als geometrische Isomerie übrig.




Chlorchinonmeta-syn-oximäther. Chlorchinonmeta-anti-oximäther.

Nitrosophenoläther und Stickstoffäther sind durch die Bildungsweise der Verbindungen aus Methoxylamin ausgeschlossen. Vom Chlorchinonmetaoxim scheinen nur raumisomere Ester und Aether stabil zu sein. Polymerie wird durch die geringen physikalischen Unterschiede der Isomeren sehr unwahrscheinlich. *Min.*

F. Kehrmann. Ueber die Isomerie der beiden Benzoyläther und Methyläther des Chlorchinon-meta-oxims [3]). — Die von

[1]) Ann. Chem. 279, 27—39. — [2]) Daselbst 277, 79; JB. f. 1893, S. 1503. — [3]) Ber. 27, 217—219.

J. L. Bridge[1]) aus Chlorchinon-meta-oxim dargestellten Benzoate sind nicht ortsisomer, sondern sehr wahrscheinlich raumisomer im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner und zwar aus folgenden Gründen: Die beiden durch Verseifung daraus erhaltenen Oxime sind identisch; sie geben beide durch Oxydation mit Salpetersäure dasselbe Dinitrochlorphenol ($OH:Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$) und mit Zinnchlorür und Salzsäure dasselbe Chloramidophenol ($OH:Cl:NH_2 = 1:2:4$). Demnach sind beide Benzoate Derivate des Chlorchinonmetaoxims und lassen sich durch Verseifung und wiederholte Veresterung in einander überführen. Beide Benzoate besitzen ähnliche Eigenschaften und werden ganz gleichmäfsig leicht durch verdünnte Natronlauge verseift, was die Erklärung der Isomerie durch Annahme von Stickstoff- und Sauerstoffoximester oder von Tautomerie und Polymerie unwahrscheinlich macht. Die auch von Bridge erhaltenen *Methyläther* müssen structuridentisch sein, denn sie entstehen durch Einwirkung von Methoxylamin auf Chlorchinon, liefern durch Reduction das bekannte Chlor-p-amidophenol und gehen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt theilweise in einander über. *Min.*

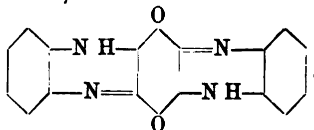
Et. Barral. Bildung von Tetrachlorchinon aus Hexachlorphenol[2]). — Verfasser hat den Mechanismus der Umwandlung von Hexachlorphenol, $C_6Cl_6O$, in *Chloranil* näher studirt. Erhitzt man Hexachlorphenol mit Wasser im geschlossenen Rohre 24 Stunden auf 160 bis 165°, so wird ungefähr ein Viertel des Ausgangsmaterials umgewandelt. Neben Salzsäure und Kohlensäure entsteht Pentachlorphenol und Chloranil. Wahrscheinlich verläuft der Procefs gemäfs der Gleichung: $11\,C_6Cl_6O + 13\,H_2O = 2\,C_6Cl_4O_2 + 8\,C_6Cl_5OH + 18\,HCl + 6\,CO_2$. Schwefelsäure von 66° zersetzt, wenn man das Hexachlorphenol damit auf mindestens 80° erhitzt, dasselbe in Chloranil und Salzsäure: $C_6Cl_6O + H_2O = C_6Cl_4O_2 + 2\,HCl$. Das so gewonnene Chloranil ist zwar nicht sehr unrein, läfst sich aber sehr schlecht reinigen. Erhitzt man Hexachlorphenol mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Schwefelsäure (66°), die mit 1 bis 2 Proc. Wasser versetzt ist, vier bis fünf Stunden im Wasserbade, und giefst dann nach vollendeter Umwandlung die Flüssigkeit in Wasser, so erhält man direct reines Chloranil. Auch Nordhäuser Schwefelsäure bedingt die besprochene Umwandlung. Mit Salzsäure geht beim Erhitzen die Umwandlung nur theilweise und langsam vor sich. Rauchende Salpetersäure

[1]) Ann. Chem. 277, 79; JB. f. 1893, S. 1503. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 705—710.

in der Kälte und selbst in der Wärme, sobald man die Temperatur von 80° nicht überschreitet, liefert in nahezu theoretischer Ausbeute Chloranil, schlechter ist die Ausbeute mit gewöhnlicher Salpetersäure in der Wärme. *Tr.*

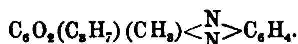
Et. Barral. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlorchinon [1]). — Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Chloranil und 2 Mol. Phosphorpentachlorid, so tritt allmählich eine Verflüssigung ein. Beschleunigt wird diese Reaction, wenn man etwas Phosphortrichlorid zufügt und auf 130 bis 140° erhitzt, die Umsetzung ist dann in 24 bis 30 Stunden erreicht. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct mit Wasser behandelt und dann in heifsem Benzol gelöst, wobei ein beträchtlicher Rückstand, der wahrscheinlich aus dem Phosphat des Pentachlorphenols besteht, hinterbleibt. Läfst man die Benzollösung langsam verdunsten, so erhält man ein Krystallgemisch von langen Nadeln von *Hexachlorbenzol* und dicken Prismen des *Bichlorids* von *Hexachlorbenzol*, $C_6Cl_8$, das mechanisch getrennt werden mufs. Dieses Bichlorid schmilzt bei 159 bis 160°, verflüchtigt sich ohne Zersetzung unter 200° und zersetzt sich über dieser Temperatur in Chlor und Hexachlorbenzol. *Tr.*

James Leicester. Die Einwirkung von Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin [2]). — In Fortführung der vom Verfasser im Laboratorium von O. Fischer begonnenen Untersuchungen wurden mehrere Chinonphenazine und Chinonfluorindine dargestellt. Beim Erhitzen einer Lösung von Chinon und m-Nitranilin in Eisessig wurden *Chinon-m-nitranilid*, Schmelzp. 135°, und *Chinondi-m-nitroanilid*, Schmelzp. 295°, dargestellt, letzteres giebt bei der Reduction mit Schwefelammonium das *Chinon-m-homofluorindin*,

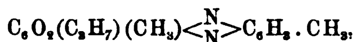



ein braunschwarzes, über 360° schmelzendes Pulver. *Chinon-p-nitrotoluid* ist ein bläulich schwarzes Pulver und giebt mit Schwefelammonium eine sich bei 300° zersetzende Substanz. *Chinondi-p-toluid* giebt ein bei 320° schmelzendes Reductionsproduct, dessen Lösungen grüne Fluorescenz haben. *Thymochinondi-o-nitranilid*, aus Thymochinon und o-Nitranilin, schmilzt bei 125° und bildet ein bei 320° schmelzendes *Phenazin*,

[1]) Compt. rend. 119, 280—281. — [2]) Chem. News 69, 291.

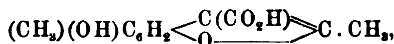


*Thymochinondi-p-nitrotoluid* bildet gelbrothe Tafeln vom Schmelzp. 112°, *Thymochinon-o-methylphenazin*,



ist ein grauweifses, krystallinisches Pulver, welches bei 325° sublimirt. *Min.*

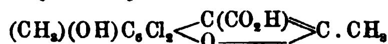
C. Graebe und S. Levy. Ueber Condensation von Toluchinon und Acetessigäther[1]). — Acetessigäther wirkt auf Toluchinon genau so ein, wie auf Benzochinon; es bilden sich zwei Derivate, von denen das eine sich vom Cumaron (Benzofurfuran) und das andere vom Benzodifurfuran herleitet. Es wurde beim Toluchinon entsprechend den Angaben von von Pechman über die Einwirkung von Chinon auf Acetessigäther verfahren, nur wurde an Stelle des Alkohols Aceton benutzt. Die Trennung der Reactionsproducte erfolgt am besten durch trockenes Ligroin. Der in diesem Lösungsmittel unlösliche Körper, $C_{13}H_{14}O_4$, bildet sich durch Condensation von gleichen Molekülen Toluchinon und Acetessigäther nach der Gleichung: $C_7H_6O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$. Er krystallisirt aus Aceton in farblosen Pyramiden vom Schmelzp. 173° und ist als der Aether der Oxydimethylisocumarilsäure zu bezeichnen. Das zweite, in Ligroin lösliche Product entsteht durch Condensation von 2 Mol. Acetessigester mit 1 Mol. Toluchinon: $C_7H_6O_2 + 2\,C_6H_{10}O_3 = C_{19}H_{22}O_6 + 2\,H_2O$; es schmilzt bei 133° und ist als der Aether einer Trimethylbenzodifurfurandimethylsäure aufzufassen. — *Oxydimethylisocumarilsäure*,



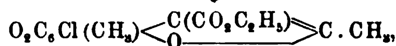
wird aus dem Aether vom Schmelzp. 173° durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten. Nadeln aus 50 proc. Essigsäure. Zersetzt sich bei 280° und löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Der *Methyläther*, $C_{12}H_{12}O_4$, Krystalle aus Benzol, schmilzt bei 185°. Der *Aethyläther*, $C_{13}H_{14}O_4$, vom Schmelzp. 173°, bildet das in Ligroin unlösliche Einwirkungsproduct von Toluchinon auf Acetessigester. Er liefert ein *Monoacetylderivat*, $C_{13}H_{13}O_4(COCH_3)$, farblose Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 96° und ein *Monobenzoylderivat*, $C_{13}H_{13}O_4(COC_6H_5)$, farblose Krystalle aus Ligroin, vom Schmelzp. 94 bis 95°. Durch Ein-

[1]) Ann. Chem. 283, 245—268.

wirkung von 2 At. Brom auf 1 Mol. des Aethers in Chloroformlösung entsteht ein *Monobromderivat*, $C_{13}H_{13}O_4Br$, welches aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 208° krystallisirt und ein *Acetylderivat*, $C_{15}H_{15}O_5Br$, vom Schmelzp. 137 bis 138° liefert. Wendet man 4 At. Brom an, so entsteht ein *Bibromderivat*, $C_{13}H_{12}O_4Br_2$, vom Schmelzp. 123 bis 124°. Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf die siedende Chloroformlösung entsteht ein *Tribromderivat*, $C_{13}H_{11}O_4Br_3$, vom Schmelzp. 145°. Durch Einwirkung von 4 At. Chlor (aus Chlorkalk) auf Oxydimethylisocumarilsäureäther entsteht ein *Dichlorderivat*, $C_{13}H_{12}O_4Cl_2$, welches aus Benzol in farblosen, klinorhombischen Tafeln vom Schmelzp. 134 bis 135° krystallisirt und ein *Acetylderivat*, $C_{15}H_{14}O_5Cl_2$, farblose Prismen vom Schmelzp. 138 bis 139°, bildet. Durch Verseifen des Aethers mittelst Natronlauge erhält man die *Oxydimethyldichlorisocumarilsäure*,

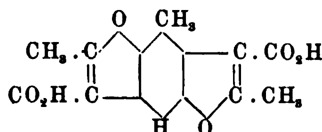


(Krystalle aus Eisessig), welche sich beim Erhitzen auf 260 bis 270° zersetzt und ein Baryumsalz, $(C_{11}H_7O_4Cl_2)_2Ba + 2H_2O$ (Krystalle), liefert. Das *Trichlorderivat*, $C_{13}H_{11}O_4Cl_3$, wird aus dem Aether durch Einwirkung von 6 At. Chlor erhalten und krystallisirt aus Ligroin in gelben Prismen vom Schmelzp. 103°. Es liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung das Dichlorderivat vom Schmelzp. 134 bis 135°. — Durch Oxydation der beschriebenen gechlorten Aether mit Salpetersäure in Eisessiglösung in der Wärme entsteht das *Orthochinon des Dimethylchlorisocumarilsäureäthers*,



welches aus heifsem Alkohol oder Aether in rubinrothen Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 118 bis 119° krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Durch Reduction des Chinons mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung entsteht der *Aether der Dioxydimethylchlorisocumarilsäure*, $C_{13}H_{13}O_5Cl$. Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 170 bis 171°; leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Das *Diacetylderivat der Dioxyverbindung*, $C_{13}H_{11}O_5Cl(COCH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 136°. Das *Dibenzoylderivat*, $C_{13}H_{11}O_5Cl(COC_6H_5)_2$, schmilzt bei 174 bis 175°. Bei der Einwirkung von o-Diamidotoluol (1.3.4) auf das Chinon vom Schmelzp. 118 bis 119° entsteht ein *Chinoxalinderivat*, $C_{20}H_{17}ON_2Cl$, welches

aus Benzol in rothvioletten Nadeln vom Schmelzp. 162° krystallisirt. — *Trimethylbenzodifurfurandimethylsäure*,



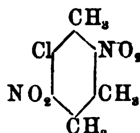

Der Aether dieser Säure, $C_{19}H_{20}O_6$, bildet das in Ligroin lösliche Product der Einwirkung von Toluchinon auf Acetessigester und schmilzt bei 133°. Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali erhält man die freie Säure, welche beim Kochen mit Alkohol einen sauren Aether, $C_{15}H_{11}O_6 . C_2H_5$ (feine Nadeln), vom Schmelzp. 220° liefert. Dieser saure Aether liefert ein Kaliumsalz und ein Natriumsalz, $C_{15}H_{10}O_6 . C_2H_5Na + 4 H_2O$. Aus dem Aether $C_{19}H_{20}O_6$ vom Schmelzp. 133° erhält man leicht ein farbloses, krystallinisches Monobromderivat, $C_{19}H_{19}O_6Br$. — Aus den Mutterlaugen des Aethers der Trimethylbenzodifurfurandimethylsäure wurde in geringer Menge ein Körper, $C_{12}H_{14}O_4$, erhalten, welcher mit dem von Ikuta aus Chinon und Acetessigester erhaltenen Condensationsproduct vom Schmelzp. 137° identisch ist. Seine Entstehung verdankt er offenbar einem Gehalte des Toluchinons an Chinon. *Min.*

H. P. Bayrac. Ueber ein neues Chinon. Aethylbenzochinon [1]). — Um das *Aethylbenzochinon*, $C_8H_8O_2 = C_6H_3(C_2H_5)_2O_2$, darzustellen, benutzt Verfasser die von ihm an anderer Stelle [2]) beschriebene Indophenolspaltung mit Schwefelsäure, indem er von dem Indophenol des o-Aethylphenols ausgeht. Die Ausbeute an reinem Chinon beträgt ca. 50 Proc. Das Aethylbenzochinon bildet goldglänzende Blättchen oder lange, prismatische Nadeln aus Aether, zeigt einen sehr starken Geruch, reizt die Augen und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht flüchtig. Es schmilzt bei 38,2°, löst sich leicht in kaltem Wasser und Aether. Schweflige Säure und Natriumbisulfit reduciren es zu *Aethylhydrochinon*, $C_8H_{10}O_2 = C_6H_3(C_2H_5)(OH)_2$. Dasselbe bildet prismatische Nadeln oder weiſse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 112 bis 113°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt leicht. *Tr.*

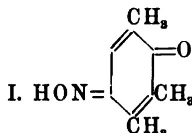
R. Nietzki und Jean Schneider. Ueber einige Derivate des Pseudocumols [3]). — Das von Haller [4]) beschriebene

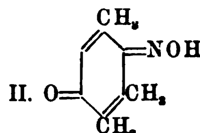
[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1130—1131. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1678 f. — [3]) Ber. 27, 1426—1432. — [4]) Ber. 18, 93; JB. f. 1885, S. 903 ff.

*Monochlorpseudocumol* wurde durch 3 Thle. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 und 6 Thle. concentrirte Schwefelsäure in das bei 205 bis 206° schmelzende *Dinitrochlorpseudocumol* übergeführt. Obwohl diesem nur die Formel

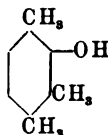



zukommen kann, zeigte es nicht die zu erwartende und beabsichtigte Beweglichkeit des Chloratoms und blieb beim Kochen mit Anilin unverändert. Durch Reduction mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure lieferte es das bei 171° schmelzende *Paradiamidochlorpseudocumol*. Hieraus wurde durch Eisenchlorid das *Chlorpseudocumochinon* (Schmelzp. 72 bis 73°) hergestellt. Diesem entspricht ein Hydrochinon vom Schmelzp. 202° und ein Chinhydron vom Schmelzp. 154°. Das Diacetylderivat des Hydrochinons schmilzt bei 172°. Das Dinitropseudocumidin von Auwers [1]) geht durch Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol in das *Paradinitropseudocumol* (Schmelzp. 96°) über. Aus diesem wurde über das Paradiamidopseudocumol das *Pseudocumochinon* dargestellt, welches abweichend von den Angaben von Nölting und Baumann [2]) kein gelbes Oel, sondern ein fester, bei 32° schmelzender Körper ist. Das Hydrochinon schmilzt bei 170°, sein Diacetylderivat bei 112°. Es bildet mit Hydroxylamin ein Monoxim von der Formel I (Schmelzp. 184°):




Das Isomere von der Formel II wurde durch Nitrosirung des bei 92 bis 93° schmelzenden *α-Pseudocumenols* von der Formel [3])

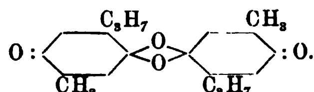



dargestellt. Zum Unterschied von I schmilzt es bei 134°, ist nicht flüchtig und besitzt keinen Chinongeruch. *Mg.*

---

[1]) Ber. 18, 2661; JB. f. 1885, S. 1273 f. — [2]) Ber. 18, 1152; JB. f. 1885, S. 1660. — [3]) Edler, Ber. 18, 629; JB. f. 1885, S. 681 f.

K. Lagodzinski und M. Mateescu. Ueber die Constitution des Polythymochinons [1]). — Verfasser erhielten auf kryoskopischem Wege Zahlen, die scharf für das verdoppelte Molekül sprechen, und schlagen vor, den Namen Polythymochinon durch *Bithymochinon* zu ersetzen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen des Bithymochinonhydrazons wurde das von Mazzara und Possetto dargestellte *Benzoazothymol*, $C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).OH$, isolirt. Dem Bithymochinon geben die Verfasser die Formel:



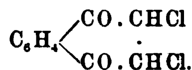
Die Stellung der Alkylreste basirt sich auf die glatte Bildung von Amidothymol ($OH:CH_3:NH_2:C_3H_7 = 1:3:4:6$) bei der Reduction. Die Bildung des Benzolazothymols bei der Einwirkung von Phenylhydrazin ist in der Weise zu deuten, dafs das Bithymochinonhydrazon im Entstehungszustande durch Salzsäure gespalten wird und das hypothetisch angenommene Thymochinonhydrazon sich alsdann in Benzolazothymol umlagert. Das Benzolazothymol liefert mit Halogenwasserstoffsäuren rothviolette Salze, die durch Wasser sehr langsam dissociirt werden. Auch das Oxyazobenzol und sein Aethyläther bilden Salze. *Min.*

K. Lagodzinski und D. Hardine. Ueber die Darstellung des 1-2-Naphtochinons [2]). — Das 2-Naphtol läfst sich vermittelst seiner Nitrosoverbindung und darauf folgende Reduction zu 1-Amido-2-oxynaphtalin fast quantitativ in 1-2-Naphtochinon überführen. 50 g Naphtol werden in einer Lösung von 14 g Aetznatron in 500 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen aufgelöst. Das Naphtolnatrium wird mit einem Liter Wasser verdünnt und mit 25 g Natriumnitrit gut durchgerührt. Nach Kühlung durch Eis wird das Ganze mit 700 ccm 10 proc. Schwefelsäure behandelt. Nach zwei bis drei Stunden wird das Nitrosonaphtol colirt, mit Wasser gewaschen, mit 300 ccm 10 proc. Natronlauge übergossen und schliefslich mit Wasser so weit verdünnt, dafs das Ganze nicht über 1200 ccm ausmacht. Man erwärmt eine Zeit lang auf dem Wasserbade, umwickelt den Kolben mit einem Tuch und leitet in das so erhaltene warme Nitrosonaphtolnatrium einen Strom von Schwefelwasserstoff. Den Endpunkt der Reduction erkennt man leicht durch die Ausscheidung von Amidonaphtol. Das letztere wird mit Wasser gewaschen, mit 700 ccm 5 proc. Schwefel-

[1]) Ber. 27, 958—961. — [2]) Daselbst, S. 3075—3076.

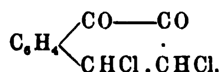
säure, welche man vorher auf 70 bis 80° erwärmt, übergossen und zuletzt filtrirt. Die Lösung des schwefelsauren Amidonaphtols wird abgekühlt und zuletzt mit einer Auflösung von 35 g Kaliumbichromat oxydirt. Das *1-2-Naphtochinon* fällt in Form feiner, orangegelber Nadeln aus. Ausbeute 47,5 g trockenes Product, d. h. 86,6 Proc. der Theorie. *Min.*

Th. Zincke und M. Schmidt. Ueber Halogenadditionsproducte von α- und β-Naphtochinon[1]). — α- und β-Naphtochinon nehmen mit Leichtigkeit, und ohne dafs Substitutionsproducte entstehen, 2 At. Chlor resp. Brom auf; weiter geht die Reaction auch bei Anwendung von viel überschüssigem Halogen nicht. Die aus den Naphtochinonen entstehenden Verbindungen sind Derivate des α- und β-Diketotetrahydronaphtalins. — *α-Naphtochinondichlorid* (αα-Diketo-ββ-dichlortetrahydronaphtalin),



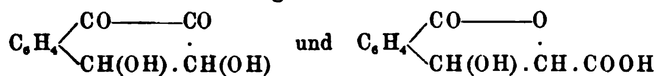

Zur Darstellung wird α-Naphtochinon in 15 Thln. Eisessig gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Das abgeschiedene Product wird mit Eisessig und dann mit Aether gewaschen und aus heifsem Eisessig umkrystallisirt. Weifse, prismatische Krystalle. Schmelzp. 176° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether, leichter löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und heifsem Eisessig. Es liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig *Chlor-α-naphtochinon* vom Schmelzp. 117°, aus welchem durch Einwirkung von Chlor Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, entsteht. Alkali führt das Dichlorid, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, in Chloroxynaphtochinon über. — *α-Naphtochinondibromid* (αα-Diketo-ββ-dibromtetrahydronaphtalin), $C_{10}H_6O_2Br_2$, aus α-Naphtochinon und Brom in Eisessiglösung, krystallisirt aus heifsem Benzin in weifsen, breiten Tafeln oder Blättern. Schmelzp. 92° unter Zersetzung. Viel leichter löslich als die Chlorverbindung. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung *Brom-α-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_2Br$, welches aus heifsem Alkohol in kleinen compacten Krystallen oder in Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 130°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und heifsem Alkohol. Giebt mit Brom Dibromnaphtochinon, mit wässerigem Alkali Bromoxynaphtochinon, mit Anilin Anilidobromnaphtochinon, $C_{16}H_{10}O_2NBr$, vom Schmelzp. 194°. — *β-Naphtochinondichlorid* (αβ-Diketo-αβ-dichlortetrahydronaphtalin),

[1]) Ber. 27, 2753—2762.

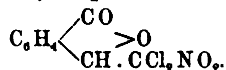


wird aus β-Naphtochinon und Chlor neben Monochlor-β-Naphtochinon erhalten. Es bildet weifse Blätter oder breite, flache Nadeln, die unter Zersetzung bei 86° schmelzen und 2 Mol. Wasser enthalten. Leicht löslich in Aether, schwer in Chloroform. Liefert beim Behandeln mit Chlorkalk das Lacton der Dichlor-β-oxy-o-hydrozimmtcarbonsäure, $C_{10}H_6O_4Cl_2$, beim Erwärmen mit wässeriger schwefliger Säure *Monochlor-β-hydronaphtochinon* (Nadeln vom Schmelzp. 116°), dessen *Diacetylverbindung* weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 149° bildet. Durch Einwirkung von kalter, verdünnter Natronlauge auf β-Naphtochinondichlorid entsteht neben Chloroxynaphtochinon *Monochlor-o-vinylbenzoylcarbonsäure*, $CHCl:CH.C_6H_4.CO.COOH$, welche aus Benzol-Benzin in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103° krystallisirt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin leicht löslich ist. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht sie in *Monochlor-o-vinylbenzoësäure*, $CHCl:CH.C_6H_4.COOH$, über. Letztere krystallisirt aus heifser, verdünnter Essigsäure in weifsen Blättern und Schuppen vom Schmelzp. 151 bis 152°, ist in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich und geht durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in *o-Aethylbenzoësäure* vom Schmelzp. 68° über. — *β-Naphtochinondibromid* (αβ-Dibrom-αβ-Diketotetrahydronaphtalin), $C_{10}H_6O_2N_2Br_2$, wird aus β-Naphtochinon und Brom in Chloroformlösung erhalten. Es bildet kleine, gelbe, leicht zersetzliche Krystalle vom Schmelzp. 65°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig und in Benzin. Beim Lösen in Alkohol und beim Erwärmen mit Eisessig geht es in Brom-β-naphtochinon über. *Min.*

Th. Zincke. Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone (V. Mittheilung). Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Monochlor-, Monobrom- und Dichlor-β-naphtochinon. Von Th. Zincke und W. Schmidt[1]). — Während aus dem β-Naphtochinon durch Einwirkung von Chlorkalk die beiden Verbindungen

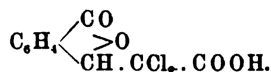


entstehen, geht das Nitro-β-naphtochinon über in das Lacton

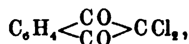


[1]) Ber. 27, 733—744.

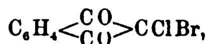
Auch Monochlor-, Dichlor- und Monobrom-β-naphtochinon bilden bei der Einwirkung von Chlorkalk andere Producte als das β-Naphtochinon selbst. Zur Darstellung des *Monochlor-β-naphtochinons* vertheilt man β-Naphtochinon in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet Chlor ein, bis Alles in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit wird in etwa 3 Thle. heifses Wasser gegossen und dann gekocht, bis sich das Chlornaphtochinon in rothen Nadeln abscheidet. Bei dieser Reaction entsteht zunächst das Dichlorid, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, das durch Wasser zersetzt wird. Aehnlich wird zur Darstellung des Brom-β-naphtochinons verfahren. Beim Behandeln des Chlor-β-naphtochinons mit Chlorkalklösung entsteht das *Lacton der α-Dichlor-β-oxy-o-hydrozimmtcarbonsäure*,



welches aus Benzol-Benzin in feinen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 157° krystallisirt. Die Säure ist aufser in Benzin in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; aus heifsem Wasser krystallisirt sie mit 1 Mol. Krystallwasser. Wird von Natriumcarbonat nicht verändert; Natrium- und Barythydrat wirken zersetzend ein. Das Natriumsalz, $C_{10}H_5O_4Cl_2Na$, ist körnig-krystallinisch. Der *Methylester*, $C_{10}H_5O_4Cl_2 . CH_3$, bildet grofse, farblose Krystalle aus Aether-Benzin vom Schmelzp. 77°. Als Nebenproduct entsteht bei der Chlorirung des Chlornaphtochinons das Hydrindenderivat

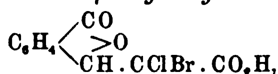


welches aus heifsem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 122° krystallisirt. Aufserdem wurde in der von der Säure $C_{10}H_6O_4Cl_2$ abfiltrirten, sauren Flüssigkeit noch eine *Monochlorphtalsäure*, $C_8H_5O_4Cl$, vom Schmelzp. 158° aufgefunden, welche mit der von Auerbach[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Phtalsäure erhaltenen Verbindung identisch ist. Das Anhydrid dieser Säure schmilzt bei 148°. — Die Säure, $C_{10}H_6O_4Cl_2$, liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff oder mit Natriumamalgam die *o-Hydrozimmtcarbonsäure*, $COOH . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOH$, vom Schmelzp. 163 bis 164°. — Bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Monobrom-β-naphtochinon entsteht neben dem Hydrindenderivat,

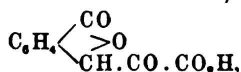


[1]) JB. f. 1880, S. 862.

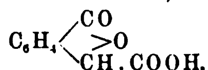
das *Lacton* der *α-Chlorbrom-β-oxy-o-hydrozimmtcarbonsäure*,



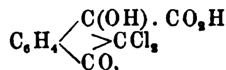
welches aus Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 175° krystallisirt und schwerer löslich als die entsprechende Chlorverbindung ist. — Das *Lacton der α-Keto-β-oxy-o-hydrozimmtcarbonsäure*,



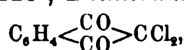
entsteht durch Einwirkung von Barythydrat auf die Säure $C_{10}H_6O_4Cl_2$ oder $C_{10}H_6O_4ClBr$; es scheidet sich zunächst das gelbe Baryumsalz einer zweibasischen Oxyketonsäure ab, dessen Zersetzung mit Salzsäure das Lacton dieser Säure ergiebt. Feine, büschelförmig angeordnete Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 246° unter Zersetzung. In Chloroform, Benzol, Benzin schwer, in Alkohol und in heifsem Wasser leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_6O_6Ba + H_2O$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; beim Zersetzen dieses Salzes erhält man nicht die Oxysäure, sondern immer die Lactonsäure. Die *Hydroxylaminverbindung*, $C_{10}H_6O_4(NOH)$, krystallisirt aus Eisessig in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 167 bis 168°. — *Lacton der o-Oxyhomopthalsäure* oder *o-Mandelcarbonsäurelacton*,



kann aus der Ketonsäure, $C_{10}H_6O_5$, sowie aus der Isocumarincarbonsäure [1]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure dargestellt werden und bildet seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 151 bis 152°. In Wasser, Alkohol, Eisessig, Aether leicht löslich. Liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor die Homophtalsäure vom Schmelzp. 177°. — Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Dichlor-$\beta$-naphtochinon erhält man *Dichlorketoxyhydrindencarbonsäure*,



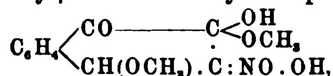
vom Schmelzp. 127 bis 128°, *Dichlordiketohydrinden*,



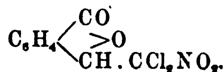
[1]) Die Isocumarincarbonsäure wird am einfachsten durch Kochen des Lactons der o-Phenylglycerincarbonsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt.

farblose Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125°, und *Trichloracetophenoncarbonsäure*, $COOH.C_6H_4.CO.CCl_3$, Schmelzp. 142°. Bei Anwendung von überschüssigem Chlorkalk verschwindet die Ketoxysäure gegen die beiden anderen Producte; bei Anwendung einer unzureichenden Menge von Chlorkalk ist es leicht, auch diese Ketoxysäure zu isoliren. Das Diketochlorid geht durch Behandeln mit Alkali in Dichloracetophenoncarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.CHCl_2$, über. *Min.*

Th. Zincke. Untersuchungen über Nitro-β-naphtochinon. II. Ueber eine Verbindung von Nitro-β-naphtochinon mit Methylalkohol; von Th. Zincke und O. Neumann[1]). — Zur Darstellung des β-Naphtochinons wird Orange II mit Zinkstaub reducirt und das gebildete o-Amidonaphtol mit Eisenchlorid oder besser mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. — Nitro-β-naphtochinon verbindet sich mit Methylalkohol beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht zu *Nitro-β-naphtochinondimethylat* (α-Methoxy-β-nitrodiketohydronaphtalinmethylat),

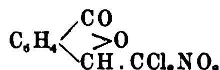


welches farblose, glänzende, tafelförmige und flächenreiche Krystalle vom Schmelzp. 143° bildet. In Methylalkohol ist es schwer löslich, leichter löst es sich in heifsem absoluten Alkohol, in Benzol oder Chloroform. Salpetersäure, Schwefelsäure und heifse Essigsäure zersetzen das Methylat unter Rückbildung von Nitro-β-naphtochinon. Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das Dimethylat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht neben o-Dichlornitromethoxyäthylbenzoësäure (s. u.) der *Methylester* der *o-Dichlornitromethoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure*, $CH_3O_2C.CO.C_6H_4.CH(OCH_3).CCl_2(NO_2)$, welcher aus Benzol-Benzin in glasglänzenden Prismen oder Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 90°, in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich. Die freie *o-Dichlornitromethoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure*, $C_{11}H_9O_6NCl_2$, wird aus dem Ester durch Verseifung mit Sodalösung gewonnen und krystallisirt aus Benzol-Benzin in grofsen wasserhellen Tafeln. Schmelzp. 116°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Aceton. Spaltet durch Behandeln mit Chromsäure oder mit Chlorkalk leicht Kohlendioxyd ab und geht in Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoësäure (s. u.) über. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei 120 bis 130° entsteht das Lacton

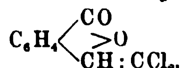


[1]) Ann. Chem. 278, 173—207.

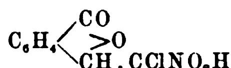
*o-Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoësäure*, $COOH.C_6H_4.CH(OCH_3).CCl_2NO_2$, entsteht in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Chlorkalk auf das Methylat und wird dem Rohproduct durch Behandeln mit Sodalösung entzogen. Sie bildet glasglänzende Nadeln oder wasserhelle Tafeln und Prismen aus Benzol oder Alkohol. Schmelzp. 187°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform. Sehr beständig. Wird von Chromsäure kaum angegriffen. Das Calciumsalz krystallisirt in weifsen Prismen, das Silbersalz, $C_{10}H_8O_5NCl_2Ag$, bildet einen weifsen Niederschlag, der *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_5NCl_2$, krystallisirt aus Aether-Benzin in glasglänzenden Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 89°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid bei 100° oder von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säure entsteht das Lacton



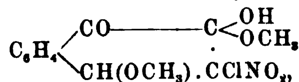
vom Schmelzp. 94°, welches auch aus dem Nitro-$\beta$-naphtochinon durch Einwirkung von Chlor und Wasser oder von Chlorkalk erhalten wird [1]). Dieses Lacton liefert mit Leichtigkeit unter Verlust von salpetriger Säure *Dichlormethylenphtalid*,



Die o-Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoësäure ist mit der von Zincke und Latten aus dem Lacton



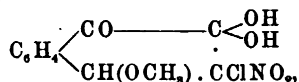
erhaltenen Verbindung identisch. — Das Lacton, $C_9H_5O_4NCl_2$, und die Methoxyverbindung, $C_{10}H_9O_5NCl_2$, gehen durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160 bis 180° in *Homophtalsäure*, $C_6H_4(CO_2H).CH_2.COOH$, über. Letztere bildet kleine Prismen, schmilzt unter Abspaltung von Wasser bei 175° und löst sich in Benzol, Benzin, Aether schwer, leichter in Aceton und in heifsem Wasser. — Durch Einwirkung von Chlor auf das Methylat bei Gegenwart von Chloroform entsteht das *Chlormethylat*,



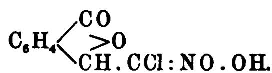
welches aus Benzol-Benzin in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 123° krystallisirt. Es löst sich leicht in Aether,

[1]) Ann. Chem. 268, 293 und 304; JB. f. 1892, S. 1650 f.

heifsem Alkohol und heifsem Benzol, weniger in Benzin, wird von Alkali unter Aufnahme von Wasser gespalten und liefert mit Chlorkalk dieselben Producte wie das Methylat. — Durch Erhitzen des Chlormethylats mit Acetylchlorid oder mit Salpetersäure entsteht das *Hydrat*



welches aus Aether-Benzin in weifsen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 137° krystallisirt. Durch Kochen mit Methylalkohol geht das Hydrat wieder in das ursprüngliche Chlormethylat vom Schmelzp. 117° über. — *o-Monochlornitromethoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure*, $COOH.CO.C_6H_4.CH(OCH_3).CCl:NO.OH$, entsteht durch Spaltung des Chlormethylats durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Wasserhelle, kleine Krystalle vom Schmelzp. 189°. Leicht löslich in Aether und in Eisessig, weniger leicht in Benzol und in Benzin. Der *Methylester* krystallisirt aus Benzin-Benzol in grofsen, farblosen, monoklinen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 100°. Mit Acetylchlorid liefert die Säure die Verbindung $C_{11}H_9(C_2H_3O)NClO_6$, die glasglänzende, kurze Prismen aus Benzol vom Schmelzp. 179° bildet. Löst sich langsam in Natronlauge unter Rückbildung der ursprünglichen Säure. Das *Acetylderivat des Methylesters*, $C_{14}H_{14}O_8NCl$, krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in glänzenden, kleinen Krystallen vom Schmelzp. 115°. — Verfasser untersuchten auch die Einwirkung von Chlorkalk und von Chromsäure auf die o-Monochlornitromethoxy-Aethyl-Benzoylcarbonsäure. Mit Chlorkalk entsteht die Säure $COOH.C_6H_4.CH(OCH_3).CCl_2NO_2$ vom Schmelzp. 187°; mit Chromsäure erhält man die o-Chlornitromethoxy-Aethyl-Benzoësäure, $COOH.C_6H_4.CH(OCH_3).CCl:NO.OH$ (Schmelzp. 170 bis 171°), von Zincke und Latten. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° wird die Chlornitromethoxy-Aethyl-Benzoësäure in das vorhin erwähnte Lacton umgewandelt



Die Additionsfähigkeit der Homologen des Methylalkohols ist eine sehr geringe. Mit Aethylalkohol entsteht ein wenig charakteristisches und leicht zersetzliches Additionsproduct. Mit Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol konnten keine Verbindungen erhalten werden. Monochlor- und Dichlor-β-naphtochinon gaben mit Methylalkohol keine Methylate; die Nitrogruppe scheint demnach die Additionsfähigkeit zu bedingen. *Min.*

P. Friedländer und O. Reinhardt. Ueber Naphtochinonchlorimide [1]). — *1-4-Naphtochinonchlorimid*, $C_{10}H_6ONCl$, entsteht durch Behandeln einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von salzsaurem 1-4-Amidonaphtol mit Chlorkalk in der Kälte. Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in eigelben Nädelchen vom Schmelzp. 109,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heissem, in Ligroin, Benzol und Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Chlorentwickelung. Zinnchlorür regenerirt glatt 1-4-Amidonaphtol; beim Erwärmen mit Natriumbisulfit entsteht eine Amidonaphtolsulfosäure, die wahrscheinlich mit der von P. Seidel [2]) dargestellten identisch ist. Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Naphtochinonchlorimid in Eisessiglösung bei 25 bis 30° entstehen 2-3-Dichlor-1-4-naphtochinon vom Schmelzp. 189°, Amidonaphtol und Salmiak. Hydroxylaminchlorhydrat verwandelt das Chlorimid in 1-4-Nitrosonaphtol vom Schmelzp. 190°. — *β-Naphtochinon-α-chlorimid*, $C_{10}H_6ONCl$, aus 1-Amido-2-naphtol, Chlorkalk und Salzsäure, bildet feine, eigelbe Nadeln vom Schmelzp. 86 bis 87° und ist namentlich in feuchtem Zustande sehr zersetzlich. Unlöslich in Wasser, schwer in Petroleumäther, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol. Zinnchlorür regenerirt Amidonaphtol. Mit Natriumbisulfitlösung entsteht *1-Amido-2-naphtol-4-monosulfosäure*, $C_{10}H_5(NH_2)(OH)SO_3H$, die weiſse, in heiſsem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet und sich an der Luft violett färbt. Die α-Stellung der Sulfogruppe ergiebt sich aus deren leichter Elimination durch Natriumamalgam; die Stellung 4 folgt aus der Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation. Mit Hydroxylamin geht das Chlorimid in α-Nitroso-β-naphtol über. — Analog entsteht aus 2-Amido-1-naphtol das *β-Naphtochinon-β-chlorimid*, $C_{10}H_6ONCl$, welches bräunlich gelbe Nadeln bildet. Zersetzt sich bei 98°, ohne zu schmelzen, und liefert mit Natriumbisulfit 2-Amido-1-naphtol-4-sulfosäure, mit Hydroxylamin β-Nitroso-α-naphtol. — Ammoniak und Phenylhydrazin zersetzen die Chlorchinonimide sofort unter Bildung harziger Producte. Tertiäre, aromatische Basen wirken wenig ein. Aus β-Naphtochinon-α-chlorimid und Anilin in alkoholischer Lösung erhält man *Naphtochinonmonoanilid*, $C_{10}H_5.O.(OH).NC_6H_5$, vom Schmelzp. 265°, welches mit dem von Liebermann und Jacobson [3]) dargestellten Körper identisch ist. Mit p-Bromanilin erhält man

[1]) Ber. 27, 238—244. — [2]) Ber. 25, 424; JB. f. 1892, S. 2089. — [3]) Ann. Chem. 211, 36; JB. f. 1882, S. 781 f.

die analoge Verbindung $C_{10}H_5.O.(OH).NC_6H_4Br$, in braungelben Blättchen vom Schmelzp. 252°. Kochen mit Eisessig und Anilin führt das Monoanilid in Dianilid über. α-Naphtochinon-α-chlorimid und β-Naphtochinon-β-chlorimid liefern mit Anilin direct das von Zincke[1]) beschriebene *Naphtochinondianilid*, $C_{10}H_5.O.(NC_6H_5).NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 180 bis 181°. — *β-Naphtochinondichlordiimid*, $C_{10}H_6(NCl)_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures 1-2-Naphtylendiamin und bildet gelbe, sehr zersetzliche Nädelchen vom Schmelzp. 105°. Es wird durch Zinnchlorür glatt in 1-2-Naphtylendiamin verwandelt. Durch Einwirkung von Chlorkalk auf p-Brom-o-phenylendiamin und o-p-Dibrom-o-amidophenol erhält man sehr leicht zersetzliche, eigelbe Niederschläge. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nilblau mit α-Naphtochinondichlorimid. D. R.-P. Nr. 74391 vom 16. Juni 1891[2]). — Beim Erwärmen von α-Naphtochinondichlorimid mit alkylirten m-Amidophenolen nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 68557 bilden sich Oxazinfarbstoffe, von welchen der mit Diäthyl-m-amidophenol erhaltene mit dem Nilblau der Patentschrift Nr. 45268 identisch ist. *Min.*

M. Böniger. Ueber 1-2-Amidonaphtol-4-monosulfosäure und Derivate derselben[3]). — *1-2-Amidonaphtolmonosulfosäure* wird aus 1-2-Nitrosonaphtol durch Behandeln mit Natriumbisulfitlösung und Salzsäure bei niederer Temperatur dargestellt. Sie bildet ein röthlichweifses, krystallinisches Pulver. Durch Umkrystallisiren aus kochender Bisulfitlösung erhält man ihr *saures Natriumsalz*, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)SO_3Na$, in langen, gelblichweifsen Nadeln, die in kochendem Wasser schwer löslich sind. — *1-2-Naphtochinon-4-monosulfosäure*, $C_{10}H_6O_5S$, entsteht aus der Amidonaphtolmonosulfosäure durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor, Brom, Mangan- oder Bleisuperoxyd). Die beste Ausbeute erhält man bei Anwendung von Salpetersäure von 20 Proc. Das Kaliumsalz bildet goldgelbe Nädelchen, verpufft zwischen 170 und 175° und liefert mit Anilin schon in der Kälte neben $KHSO_3$ *Anilidonaphtochinon*, $C_{10}H_5(\overset{1}{O})(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{N}.C_6H_5)$. Dieses krystallisirt aus heifsem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in goldglänzenden Nadeln, die über 240° unter Zersetzung schmelzen. Mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure gekocht, wird

[1]) Ber. 15, 481; JB. f. 1882, S. 786. — [2]) Patentbl. 15, 365. — [3]) Ber. 27, 23—30.

der Körper unter Anilinabspaltung in β-Oxy-α-naphtochinon vom Schmelzp. 190° übergeführt, wodurch die Stellung 1, 2, 4 für die beschriebene Naphtochinonsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäure festgestellt ist. Analog dem Anilin reagiren mit der 1-2-Naphtochinon-4-sulfosäure o- und p-Toluidin, Xylidine, Naphtylamine, auch Amidoazokörper, z. B. Amidoazobenzol, Benzolazo-α-naphtylamin, ferner aromatische Diamine, unsymmetrisch substituirte Dialkylphenylendiamine, sowie Sulfo- und Carbonsäuren dieser sämmtlichen Verbindungen. Die Reaction verläuft am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung. Alle die so erhältlichen *β-Oxy-α-naphtochinonderivate* werden beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in β-Oxy-α-naphtochinon und das zu ihrer Bildung angewandte Amin gespalten. Folgende Körper wurden neu dargestellt: $C_{10}H_5(\overset{1}{O})(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{N}.C_6H_4.N:N.C_6H_5)$ aus Amidoazobenzol und 1-2-naphtochinonsulfosaurem Kalium, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, schwer löslich in Alkohol, löslich in verdünnten Alkalien; krystallisirt aus Alkohol in rothen Nädelchen vom Schmelzp. ca. 250° unter Zersetzung. Mit p-Phenylendiamin erhält man den Körper $C_{10}H_5(\overset{1}{O})(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{N}.C_6H_4NH_2)$, als blaurothen Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Er zersetzt sich oberhalb 280° ohne zu schmelzen. Mit sulfanilsaurem Natrium entsteht das Salz $C_{10}H_5(O)(OH)(N.C_6H_4.SO_3Na)$, welches glänzende, gelbrothe, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen bildet. Unter Anwendung von Naphtionat erhält man $C_{10}H_5(O)(OH)(N.C_{10}H_6SO_3Na)$ als braunrothen, in Wasser sehr leicht löslichen Niederschlag. — Von höherem Interesse sind die Verbindungen, welche man aus 1-2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kalium und p-Amidodialkylanilinen bezw. Sulfosäuren derselben erhält. Dieselben sind als *β-Oxyindophenole* anzusprechen. So entsteht bei Verwendung von p-Amidodimethylanilin der Körper $C_{10}H_5(O)(OH).N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, welcher einen feinpulverigen, blauschwarzen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer, in verdünnter Natronlauge und in verdünnten Mineralsäuren leicht löslichen Niederschlag bildet. Schmelzp. 232° unter Zersetzung. Mit Zinnacetat läfst er sich wie Indophenol zu der Leukoverbindung $C_{10}H_5(OH)(OH).NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reduciren. Dieses „*Indophenolweifs*“ ist in Essigsäure leicht löslich und kann durch Drucken, Dämpfen und nachfolgende Bichromatpassage als violettschwarzer Farbstoff auf Wolle und Baumwolle fixirt werden. Die Farben sind aber nicht alkalifest. Die Verbindung $C_{10}H_5(O)(OH)(N.C_6H_4.N[C_2H_5].CH_2.C_6H_4.SO_3H)$

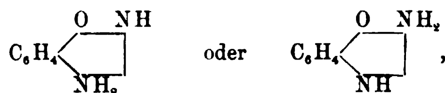
mittelst p-Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure erhalten, fällt als schwarzblauer Niederschlag und ist in Alkalien leicht löslich. — 1-2-Naphtochinonsulfosaures Kalium, mit Eisessig und Anilin oder mit Anilin allein unter Zusatz von salzsaurem Anilin auf ca. 120° erhitzt, liefert *Anilidonaphtochinonanil*, $C_{10}H_5(O)(NH.C_6H_5)(N.C_6H_5)$, vom Schmelzp. 180°, und kann zufolge dieser Umsetzung leicht in Rosinduline übergeführt werden. — Schweflige Säure führt das naphtochinonsulfosaure Kalium in *1-2-Naphtohydrochinon-4-sulfosäure* über, welche schon früher aus β-Naphtochinon und Bisulfit von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Cie. (D. R.-P. Nr. 70867) erhalten wurde. — Die Sulfosäure, welche Schmidt aus 2-1-Nitrosonaphtol und Bisulfit erhalten hat, läfst sich in die 1-2-Naphtochinon-4-monosulfosäure überführen und ist demnach *2-1-Amidonaphtol-4-monosulfosäure*. Sie ist also mit der von Witt und Kaufmann [1]) dargestellten Säure identisch. *Min.*

M. Böniger. Ueber 1-2-Amidonaphtolsulfosäuren [2]). — Verfasser hat bereits nachgewiesen [3]), dafs bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf die beiden o-Nitrosonaphtole neben der Reduction gleichzeitig Sulfirung an der unbesetzten 4-Stelle erfolgt. Ein analoges Verhalten wurde bei einem Nitrosodioxynaphtalin und bei zwei Nitroso-β-naphtolmonosulfosäuren nachgewiesen. — *1-Amido-2-7-dioxynaphtalin-4-monosulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)_2(NH_2)SO_3H$, wird aus 1-Nitroso-2-7-dioxynaphtalin (Dioxin von Leonhardt u. Cie.), Natriumbisulfitlösung, Natron oder Soda und Salzsäure bei 40 bis 50° erhalten. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in grauweifsen Blättchen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser schwer löslich, in kohlensauren und kaustischen Alkalien sehr leicht löslich. Das Natriumsalz bildet lange, prismatische, gelblichweifse Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser. Bei der Oxydation der Amidodioxynaphtalinsulfosäure mit salpetriger Säure oder Bleisuperoxyd entsteht *7-Oxy-1-2-naphtochinon-4-monosulfosäure*, deren Kaliumsalz beim Durchschütteln mit Anilin unter Abspaltung der Sulfogruppe *7-Oxyanilidonaphtochinon*, $C_{10}H_4\overset{1}{O}(\overset{4}{N}C_6H_5)(\overset{2.7}{OH})_2$ (feurigrothe Fällung), liefert. Letzteres schmilzt unter Zersetzung oberhalb 240° und ist in Alkohol, in Alkalien und in Säuren löslich. — *1-2-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)_2$, entsteht durch Behandeln der 1-Nitroso-2-6-naphtolmonosulfosäure mit Bisulfit und Salzsäure bei 25 bis 35° und bildet rosenrothe

[1]) Ber. 24, 3157; JB. f. 1891, S. 2071 ff. — [2]) Ber. 27, 3050—3054. — [3]) Siehe das vorangehende Referat.

Nädelchen. Das saure Natriumsalz scheidet sich in asbestartigen, schneeweifsen, verfilzten Nädelchen ab. Durch Oxydation mit Salpetersäure läfst sich die Amidonaphtol-4-6-disulfosäure in die zugehörige *1-2-Naphtochinon-4-6-disulfosäure*, $C_{10}H_4O_2(SO_3H)_2$, überführen. Das neutrale Kaliumsalz der Naphtochinondisulfosäure bildet goldgelbe Nädelchen und liefert mit Anilin das Kaliumsalz der *Anilidonaphtochinon-6-sulfosäure*, $C_{10}H_4\overset{1}{O}(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{N}C_6H_5)(S\overset{6}{O}_3K)$ (braunrothe Flocken). — *1-2-Amidonaphtol-4-7-disulfosäure*, $C_{10}H_4(NH_2)(OH)(SO_3H)_2$, entsteht in analoger Weise aus der Nitrosoverbindung der 2-7-Naphtolmonosulfosäure ($\beta$-Naphtolmonosulfosäure F). Das saure Natriumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, asbestartigen Nädelchen. Durch Oxydation mit Salpetersäure gewinnt man die *1-2-Naphtochinon-4-7-disulfosäure*, $C_{10}H_4O_2(SO_3H)_2$, die als Kaliumsalz in goldgelben Nädelchen sich abscheiden läfst. Aus dem Kaliumsalz entsteht unter Bisulfitabspaltung *anilidonaphtochinon-7-sulfosaures Kalium*, $C_{10}H_4\overset{1}{O}(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{N}C_6H_5)(S\overset{7}{O}_3K)$, welches aus heifsem Wasser in feurigrothen Nädelchen krystallisirt. *Min.*

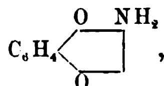
F. Kehrmann und J. Markusfeld. Ueber Chinonimide und Aminochinone. III. Mitth. Zur Kenntnifs des 2-Amino-1-4-Naphtochinonimids [1]). — Aminonaphtochinonimid,




liefert beim Kochen mit Wasser unter Ammoniakbildung als Hauptproduct *Oxynaphtochinonimid* (Oximidonaphtol), für welches nur die tautomeren Formeln

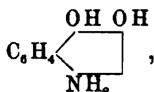



in Frage kommen und welches sich in kalter, verdünnter Natronlauge löst. Als Nebenproduct entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Aminonaphtochinonimid das in Natronlauge unlösliche *$\beta$-Amino-$\alpha$-naphtochinon*,




[1]) Ber. 27, 3337—3347.

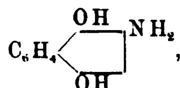
welches aus Alkohol in granatrothen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 203° krystallisirt und in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in siedendem Wasser wenig löslich ist. Der Körper ist mit einem Aminonaphtochinon identisch, welches Meerson[1]) durch Oxydation des Diacetylderivats des Diaminonaphtols aus Martiusgelb mit Eisenchlorid erhielt. Zur Darstellung des Körpers bedienten sich die Verfasser des in einigen Punkten etwas abgeänderten Meerson'schen Verfahrens. — Durch Reduction des Oxynaphtochinonimids mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure entsteht *4-Amino-1-2-naphtohydrochinon*,




welches sich an der Luft schnell oxydirt und beim Acetyliren *4-Acetamino-1-2-naphtohydrochinondiacetat*, $C_{16}H_{15}O_5N$ (farblose Prismen aus Alkohol, Schmelzp. 193°), liefert. Durch partielle Verseifung dieses Triacetylderivats mit Natronlauge erhält man *4-Acetamino-1-2-naphtohydrochinon*, $C_{12}H_{11}O_3N$, welches aus siedendem Wasser in zolllangen, glänzenden, fast farblosen Nadeln krystallisirt und sich schon durch Schmelzen, leichter durch Behandeln mit einer schwefelsauren Lösung von Natriumbichromat zu *4-Acetamino-1-2-naphtochinon*, $C_{12}H_9O_3N$, oxydiren läſst. Dieses Chinon krystallisirt aus viel siedendem Alkohol in langen, hell granatrothen Prismen; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, ziemlich gut löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Es zersetzt sich bei ca. 260° und liefert mit o-Phenylendiamin *4-Acetamino-1-2-naphtophenazin*, $C_{18}H_{13}ON_3$, welches aus Eisessig in schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 370°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Eisessig. Das Chlorhydrat bildet rothe Blätter. Durch Abspaltung der Acetylgruppe erhält man Aminonaphtophenazin, welches aus Alkohol in rothgelben Nadeln vom Schmelzp. 294° krystallisirt und mit dem früher[2]) beschriebenen Derivat aus Oxynaphtochinonimid und o-Phenylendiamin identisch ist. Mit alkylirten o-Diaminen liefert das Acetaminonaphtochinon wohl charakterisirte Azoniumbasen; mit Hydroxylamin entsteht ein *Monoxim* (?), $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (gelbe Nadeln), welches sich bei 195 bis 200° zersetzt. — *2-Amino-1-4-naphtohydrochinon*,

---

[1]) Ber. **21**, 1195 u. 2516; JB. f. 1888, S. 1482 u. 1685. — [2]) Ber. **23**, 2453; JB. f. 1890, S. 979.

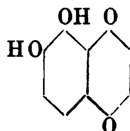


entsteht durch Reduction des 2-Amino-1-4-naphtochinons mit Zinnchlorür und Salzsäure und liefert bei der Acetylirung *2-Acetamino-1-4-naphtohydrochinondiacetat*, $C_{16}H_{15}O_5N$, welches farblose Nadeln vom Schmelzp. 259 bis 260° bildet. Durch partielle Verseifung des Triacetylderivats mittelst Alkali entsteht *2-Acetamino-1-4-naphtohydrochinon*, welches durch Oxydation mit Eisenchlorid *2-Acetamino-1-4-naphtochinon*, $C_{12}H_9O_3N$, liefert. Dieses Chinon krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern, aus Benzol in warzenförmigen Aggregaten. Schmelzp. 202°. Es ist identisch mit der von Meerson [1]) beschriebenen Verbindung und als Parachinon charakterisirt durch die Unfähigkeit, Azine zu bilden, durch seine gelbe Farbe und durch sein *Oxim*, dessen Bildungsweise und Constitution den für die Bildung von Parachinonoximen geltenden Regeln [2]) entspricht. Dieses Oxim, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in hellgelben Nadeln und zersetzt sich bei 195 bis 200°, ohne zu schmelzen. Durch Reduction mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure wird es unter Abspaltung des Acetylrestes in das Diaminonaphtol aus Martiusgelb verwandelt. Nach Meerson [3]) liefert Aminonaphtochinonimid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Diacetylderivat vom Schmelzp. 178°. Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen erhielten Verfasser aus Aminonaphtochinonimid stets ein Gemenge von 2-Acetamino-1-4-Chinon (gelb) und 4-Acetamino-1-2-Chinon (roth). Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids hat daher, wie diejenige siedenden Wassers, die Abspaltung eines Stickstoffatoms als Ammoniak zur Folge. Nach Meerson soll ferner sowohl Oxynaphtochinonimid wie sein neues Aminonaphtochinon durch Acetylirung nach Liebermann eine und dieselbe Triacetylverbindung liefern, die durch Verseifung und Oxydation nur das dem neuen Aminonaphtochinon entsprechende Acetaminochinon geben soll. Diese Angaben sind sämmtlich irrthümlich. *Min.*

E. Schunck und L. Marchlewski. Zur Kenntniſs des Naphtazarins und über die Bildung der Naphtocyaninsäure [4]). — Naphtazarin liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure in alkoholischer Lösung im Rohr auf ca. 170° ein *Dioxim*, $C_{10}H_8O_4N_2$, welches aus verdünntem

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 257; JB. f. 1889, S. 1620 f. — [2]) Ber. 23, 130; JB. f. 1890, S. 663. — [3]) l. c. — [4]) Ber. 27, 3462—3465.

Alkohol in hellbraunen Nädelchen krystallisirt. Schmelzpunkt unscharf. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in Alkalien, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol. — Naphtazarin läſst sich nicht direct acetyliren. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub liefert es durch Reduction und gleichzeitige Acetylirung *Tetraacetyldioxy-α-naphtohydrochinon*, $C_{18}H_{16}O_8$, welches aus Eisessig in mikroskopischen, flachen, beiderseitig zugespitzten Prismen krystallisirt. Schmelzp. 277 bis 279°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in kochendem Eisessig. Diese Thatsachen, sowie auch die allgemeinen Eigenschaften des Naphtazarins und seine Bildung aus 1-4′-Dinitronaphtalin beweisen, daſs demselben die Constitutionsformel:




zukommt. — *Naphtocyaninsäure* entsteht nur aus β-Dinitronaphtalin beim Kochen der alkoholischen Lösung mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium. Beim Erkalten scheidet sich das blau gefärbte Kaliumsalz der Naphtocyaninsäure ab. Aus dem α-Dinitronaphtalin entsteht ein ganz anderer Körper. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dinitronaphtalin. D. R.-P. Nr. 76922 [1]). — Gleich dem $\alpha_1$-$\alpha_3$-Dinitronaphtalin läſst sich auch das $\alpha_1$-$\alpha_4$-Dinitronaphtalin beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 66° Bé.) unter Zugabe geeigneter Reagentien (Reductionsmittel, wie aromatische Amine, Metalle, reducirende Salze) in ein Zwischenproduct verwandeln, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren *Naphtazarin* liefert. *Sd.*

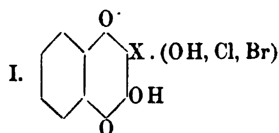
S. C. Hooker. Synthese des Lapachols [2]). — Durch Erhitzen von Oxynaphtochinon mit Valeraldehyd und concentrirter Salzsäure in essigsaurer Lösung wurde ein *isomeres Lapachol* erhalten, welches bei 119 bis 120° schmilzt, ein Acetylproduct vom Schmelzp. 74° liefert und mit Alkalien violett gefärbte Salze bildet. Derivate dieses Körpers waren identisch mit Substanzen, welche vom Lapachol aus hergestellt waren. *Mg.*

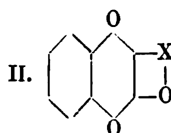
Samuel C. Hooker und William C. Carnell. Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivate. Die Con-

---

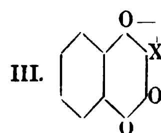
[1]) Patentbl. 15, 787. — [2]) Chem. News 69, 37.

densation von Aldehyden mit β-Hydroxy-α-Naphtochinon [1]. — Gelegentlich der Untersuchungen in der Lapacholgruppe sind zahlreiche Verbindungen von der allgemeinen Formel (I) dargestellt worden, die vorzugsweise unter dem Einflusse verdünnter Mineralsäuren Wasser bezw. Halogenwasserstoff abspalten und isomere Anhydride (vergl. Formel II und III) liefern.



α-Anhydrid



Pseudo- oder β-Anhydrid

Soweit jetzt Untersuchungen in dieser Richtung in der Lapacholgruppe ausgeführt sind, steht es fest, dafs Substanzen von der allgemeinen Formel (I) durch Mineralsäuren leichter in (β-) als in (α-)Anhydrid verwandelt werden, ein Wechsel, der eine Verwandlung der para- in die ortho-Chinongruppe einschliefst. Um zu sehen, wie weit die Bildung dieser β-Anhydride sich verallgemeinern läfst, haben Verfasser das Verhalten von Verbindungen, die synthetisch aus Aldehyden und β-Hydroxy-α-naphtochinon dargestellt sind, untersucht. Erhitzt man die von Zincke und Thelen beschriebene, aus Benzaldehyd und Hydroxynaphtochinon dargestellte Verbindung, das Benzylidendihydroxynaphtochinon, in essigsaurer Lösung mit concentrirter Salzsäure, so entsteht das *α-β-Anhydrid des Benzylidendihydroxynaphtochinons*, $C_{27}H_{14}O_5$, das durch Kochen mit Alkali in Benzylidendihydroxynaphtochinon zurückverwandelt wird. Mit o-Toluylendiamin bildet das Anhydrid ein *Azin*, $C_{34}H_{20}N_2O_3$, das aus orangegelben, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 245° besteht. Das *Aethylidendihydroxynaphtochinon*, welches von Schoch aus Acetaldehyd und Hydroxynaphtochinon erhalten worden ist, läfst sich durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure quantitativ in das *α-β-Anhydrid des Aethylidendihydroxynaphtochinons*, $C_{22}H_{12}O_5$, überführen, das orange gefärbte Nadeln bildet, die mit o-Toluylendiamin ein *Azin* von der Formel $C_{29}H_{18}N_2O_3$ geben. Auch das *Amylidendihydroxynaphtochinon*, das aus Valeraldehyd und Hydroxynaphtochinon dargestellt wurde, gab ein *α-β-Anhydrid*, $C_{25}H_{18}O_5$, welches kleine, orange gefärbte Nadeln darstellt und mit o-Toluylendiamin ein *Azin*, $C_{32}H_{24}N_2O_3$ (orangerothe Nadeln), bildet. Auch mit *Cuminaldehyd*, *Salicylaldehyd* bezw. *Zimmtaldehyd* und Hydroxynaphto-

[1] Chem. Soc. J. 65, 76—85; Chem. News 69, 37.

chinon wurden *Chinone* und aus diesen die rothgefärbten, krystallinischen *Anhydride* dargestellt. *Tr.*

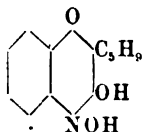
Samuel C. Hooker und J. G. Walsh. Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivate. Dinaphtyldichinon [1]). — Verfasser haben die Angaben O. Korn's, dafs bei der Oxydation des Dinaphtyldichinons in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff eine gelbe Verbindung, nämlich Dihydroxydinaphtyldichinon entstehe, experimentell controlirt und fanden hierbei, dafs das unter genanntem Namen erwähnte Chinonderivat nichts Anderes ist, als das bereits bekannte *β-Hydroxy-α-naphtochinon*. Mit diesem Körper stimmen alle Eigenschaften, die Korn von sogenanntem Dihydroxydinaphtyldichinon angiebt, überein, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, den Korn bei 245 bis 250° angiebt, während das β-Hydroxy-α-naphtochinon bei 190 bis 191° schmilzt. Verfasser haben nun das erwähnte Product dargestellt und das erhaltene Product mit dem β-Hydroxy-α-naphtochinon identificirt. Der von Korn angegebene Schmelzpunkt scheint durch ein Versehen falsch angeführt zu sein, denn auch das von den Verfassern dargestellte Product hatte den bekannten Schmelzpunkt. Es ist also hier eine Umlagerung eines β-Naphtochinons in ein α-Naphtochinon erfolgt. *Tr.*

Samuel C. Hooker. Darstellung und Eigenschaften von Bromlapachol [2]). — Um *Bromlapachol*, $C_{15}H_{13}BrO_3$, zu bereiten, reducirt man Dibrom-β-lapachon in alkalischer Lösung mit Zinkstaub ganz analog, wie man Brom-β-lapachon in Lapachol überführt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 170 bis 171°. Man kann auch Bromlapachol durch Einwirkung von Brom wieder in Dibrom-β-lapachon verwandeln. Löst man Bromlapachol in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv rothe Lösung, aus der Wasser das *$n^x$-Brom-β-lapachon*, $C_{15}H_{11}BrO_3$, abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt das Product in orangerothen Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen und mit o-Toluylendiamin in essigsaurer Lösung ein gelbes Azin geben. Wirkt auf $n^x$-Brom-β-lapachon Bromwasserstoff in der Wärme ein, so entsteht *$n^x$-Brom-α-lapachon*, $C_{15}H_{13}BrO_3$, welches aus Alkohol in gelben Platten vom Schmelzp. 172,5 bis 173,5° krystallisirt. Löst man diese α-Verbindung in concentrirter Schwefelsäure und verdünnt nach 15 Minuten langem Stehen, so fällt die orangerothe β-Verbindung wieder aus. Bei Einwirkung von kochendem, wässerigem Alkali geht sowohl dies α- als auch

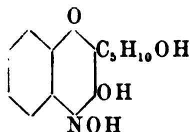
[1]) Chem. Soc. J. 65, 321—324. — [2]) Daselbst, S. 15—19.

das Brom-β-lapachon in *Bromhydroxyhydrolapachol*, $C_{15}H_{15}BrO_4$, vom Schmelzp. 164,5 bis 165,5° über. *Tr.*

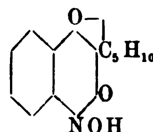
Samuel C. Hooker und Ellwood Wilson. Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivate. Die Hydroxime der Lapacholgruppe [1]). — Wird Lapacholhydroxim mit concentrirten Mineralsäuren behandelt, so entsteht das Hydroxim, das Paternò und Minunni aus β-Lapachon darstellten. Diese Umwandlung zeigt, dafs die Substitution von (NOH) für den Chinonsauerstoff die Tendenz nicht verändert hat, welche die Bildung von Pseudoanhydriden oder β-Naphtochinonderivaten bedingt. Auch das Hydroxim des Hydroxyhydrolapachols geht unter dem Einflusse von Mineralsäuren in das Hydroxim des β-Lapachons über.



Lapacholhydroxim



Hydroxyhydrolapacholhydroxim



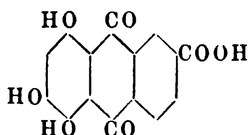
β-Lapachonhydroxim

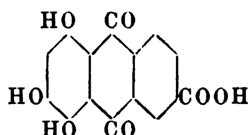
Die Umwandlung des Lapacholhydroxims, $C_{15}H_{15}NO_3$, in β-Lapachonhydroxim erreicht man am besten mit concentrirter Schwefelsäure; nebenbei wird eine geringe Menge von α-Lapachonhydroxim gebildet. Das *Hydroxyhydrolapacholhydroxim*, $C_{15}H_{17}NO_4$, bildet gelbe Tafeln oder Prismen, die bei 165 bis 170° unter Zersetzung schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure führt das Hydroxim in die Hydroxime von α- und β-Lapachon über, jedoch wird die α-Verbindung nur in geringer Menge gebildet. *Tr.*

A. G. Perkin und F. Cope. Anthrachinonderivate [2]). — Als unreines Anthrachinon in der üblichen Weise behufs Reinigung mit Schwefelsäure erhitzt und die Säuremischung mit siedendem Wasser ausgezogen wurde, setzte die heifs filtrirte Flüssigkeit Krystalle ab, die aus *β-Methylanthrachinon* bestanden. Verfasser stellte nun Versuche an, um aus dem β-Methylanthrachinon die Purpurincarbonsäure darzustellen, und diese mit der natürlichen, im Krapp enthaltenen Säure zu vergleichen. Zunächst wurde zu diesem Zwecke das β-Methylanthrachinon in bekannter Weise in *β-Anthrachinoncarbonsäure*, $C_{15}H_{18}O_4$, verwandelt. Diese Säure wurde mit rauchender Schwefelsäure bei 160° sulfonirt und mittelst ihres Anilinsalzes gereinigt. Aus dem Anilinsalz, $COOH.C_{14}H_6O_2.SO_3H.C_6H_5NH_2$, wurden das neutrale und saure Natriumsalz, sowie das Baryumsalz dargestellt. Durch Erhitzen des

[1]) Chem. Soc. J. 65, 717—725. — [2]) Daselbst, S. 842—851.

Natriumsalzes mit einer Mischung von Aetznatron, Salpeter und Wasser im Autoclaven auf 160° entstand *m-Hydroxyanthrachinon-β-carbonsäure*, $C_{15}H_8O_5 = C_{14}H_7O_3COOH$, die ein gelbes Pulver vom Schmelzp. 314° bildet. Erhitzt man das Natriummonosulfonat mit Aetznatron, Salpeter und wenig Wasser im Autoclaven auf 190 bis 200°, so resultirt *Alizarin-β-carbonsäure*. Aus Nitrobenzol krystallisirt dieselbe in orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 305°. Von Salpetersäure (1,42) wird die fein gepulverte Alizarincarbonsäure bei Gegenwart von Essigsäure nitrirt und liefert dann *Nitroalizarin-β-carbonsäure*, $C_{15}H_7NO_8 = COOH.C_{14}H_4O_2(OH)_2NO_2$, die aus Nitrobenzol in orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 288° gewonnen wird. Als Alizarincarbonsäure mit Arsensäure und Schwefelsäure auf 160° eine Stunde erhitzt wurde, entstand *Purpurin-β-carbonsäure*, $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_7O_5.COOH$. Dieselbe bildet rothe Nadeln aus Nitrobenzol, schmilzt über 315° und entspricht einer der beiden nachstehenden Formeln. Die so gewonnene Säure




stimmt nicht mit der Purpurincarbonsäure aus dem Krapp überein und ist anzunehmen, dafs bei dieser natürlichen Säure die Carboxylgruppe vermuthlich in (α)-Stellung sich befindet. *Tr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von β-Chloranthrachinon. D. R.-P. Nr. 75288 vom 5. October 1893 [1]). — Ebenso wie die Kohlenwasserstoffe selbst, lassen sich auch deren Halogensubstitutionsproducte mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid condensiren und man erhält so z. B. unter Verwendung von Chlorbenzol die Chlorbenzoyl-o-benzoësäure; diese liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure β-Chloranthrachinon. Die *Chlorbenzoyl-o-benzoësäure* schmilzt bei 147 bis 148°; das *β-Chloranthrachinon* ist identisch mit dem von Rée aus Benzoyl-m-chlor-o-benzoësäure erhaltenen. *Min.*

E. Schunk und L. Marchlewski. Zur Kenntnifs des Anthrachinonoxims [2]). — Zur Darstellung des Oxims erhitzt man Anthrachinon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat auf 180° unter Druck. Von dem unangegriffenen Chinon wird das Oxim durch Auflösen in Natronlauge getrennt. Feine, hellgelbe

[1]) Patentbl. 15, 537. — [2]) Ber. 27, 2125—2126.

Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 224° bei raschem Erhitzen. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Das Oxim widersteht dem Beckmann'schen Gemisch, wie auch heifser, concentrirter Schwefelsäure sehr gut. Es gelang nicht, ein Acetylderivat darzustellen; dagegen entstehen Methyl-, Aethyl- und Benzyläther sehr leicht, wenn man die in dem entsprechenden Alkohol gelöste Alkaliverbindung des Oxims mit der berechneten Menge des Alkyljodids versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Methyl- und Aethyläther krystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nädelchen, der Benzyläther bildet goldgelbe Nädelchen. Die Aether liefern mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung kein Chlorhydrat; beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure bilden sich Jodalkyle. Demnach sind die Aether Sauerstoffäther der Formel



*Min.*

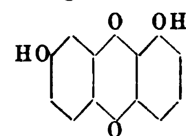
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. D. R.-P. Nr. 72685 vom 5. Juni 1892 [1]) (II. Zusatz zum Patente Nr. 67102). — Das beim Nitriren von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure entstehende Gemisch von Dinitroanthrachinonen läfst sich durch geeignete Behandlung mit Lösungsmitteln in drei Isomere zerlegen. Das *1,4'-Di-o-nitroanthrachinon* bleibt beim Auskochen mit Alkohol u. dergl. zurück. Der in Lösung gegangene Antheil des Rohproducts wird durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol, Eisessig u. s. w. in die leicht lösliche $\alpha$- und die schwerer lösliche $\beta$-Verbindung (Schmelzp. ca. 300°) zerlegt. Die beiden letzteren liefern beim Behandeln mit rauchender und dann mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls beizenfärbende Farbstoffe von grünerer Nüance als die entsprechenden des 1,4'-Di-o-nitroanthrachinons. *Min.*

Heinrich Offermann. Zur Geschichte des Anthracens [2]). — Von den theoretisch möglichen zehn Dioxyanthrachinonen sind neun dargestellt und von diesen fünf in ihrer Constitution erkannt, nämlich Alizarin $\alpha_1\beta_1$, Chinizarin $\alpha_1\alpha_2$, Purpuroxanthin $\alpha_1\beta_2$, Hystazarin $\beta_1\beta_2$ und Anthrarufin $\alpha_1\alpha_3$. Für die übrigen bekannten Dioxyanthrachinone ist die Wahl zwischen je zwei Structurformeln möglich und zwar für Metabenzdioxyanthrachinon ($\beta_1\beta_3$ oder $\beta_1\alpha_4$), Anthraflavinsäure ($\beta_1\beta_3$ oder $\beta_1\alpha_4$), Chrysazin

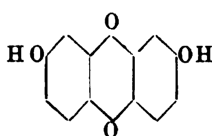
[1]) Patentbl. 15, 106. — [2]) Ann. Chem. 280, 1—35.

($\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \alpha_4$), Isoanthraflavinsäure ($\alpha_1 \alpha_4$ und $\beta_1 \beta_4$). Von den vierzehn theoretisch möglichen Trioxyanthrachinonen sind nur sechs dargestellt worden, nämlich Purpurin, Anthragallol, Oxychrysazin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin, Metabenztrioxyanthrachinon und von diesen sind nur Purpurin und Anthragallol ihrer Constitution nach bekannt. Die Existenz des von Dehnst erhaltenen Metabenztrioxyanthrachinons steht im Widerspruche mit den Angaben anderer Chemiker. Verfasser beschäftigte sich zunächst mit der Darstellung des Metabenzdioxyanthrachinons, Anthrarufins und der Anthraflavinsäure. Um *m-Oxybenzoësäure* in einfacher und bequemer Weise und in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten, wird Benzoësäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von ca. 20 proc. Anhydridgehalt auf 210° in *m-Benzoësulfosäure* verwandelt, und das saure m-benzoësulfosaure Natrium mit Kalinatron geschmolzen. Die so erhaltene m-Oxybenzoësäure vom Schmelzp. 200,8° wurde mit der fünffachen Menge 10 Proc. Wasser enthaltender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 210° vier Stunden lang erhitzt. Aus je 100 g Oxybenzoësäure wurden erhalten: 43,4 g Anthraflavinsäure, 4,6 g Metabenzdioxyanthrachinon, 2,0 g Anthrarufin, 26,3 g in Wasser lösliche Sulfosäure, 18 g in Säure unlösliche, aber in Natronlauge lösliche Körper. Wird dagegen das Gemisch von Oxybenzoesäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz auf 190° erhitzt, so entsteht eine $\alpha_1$-Anthraflavinsulfosäure, die beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin, beim Erhitzen mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure auf 250° durch hydrolytische Spaltung reine m-Oxybenzoësäure liefert. — Beim Schmelzen der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Anthraflavinsäure mit Kali entstand Flavopurpurin, aber es bildeten sich keine Spaltungsproducte. Bei der Kalinatronschmelze von *m-Benzdioxyanthrachinon* entstand bei einer Temperatur von 190° das über 330° schmelzende *Anthrapurpurin*, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, dessen *Acetylverbindung*, $C_{14}H_5O_2(OCOCH_3)_3$, in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 220° krystallisirt. Wird dagegen die Kalinatronschmelze des m-Benzdioxyanthrachinons auf 290 bis 300° erhitzt, so entsteht das von Dehnst beschriebene *Metabenztrioxyanthrachinon*, welches aus kochendem Alkohol in kleinen, rothen Nadeln krystallisirt, und eine *Acetylverbindung*, $C_{14}H_5O_2(OCOCH_3)_3$ gelbe Blättchen aus Eisessig vom Schmelzp. 205°, bildet. Spaltungsproducte des m-Benzdioxyanthrachinons wurden in der Schmelze nicht aufgefunden. Um zu solchen Producten zu gelangen, wurden die $\alpha$- und $\beta$-Anthrachinondisulfosäuren der Kalischmelze unterworfen. Hierbei ging die $\alpha$-Anthra-

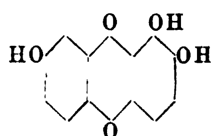
chinondisulfosäure zunächst in Anthraflavinsäure über, und bei weiterem Erhitzen bildeten sich m-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Protocatechusäure und höchst wahrscheinlich 1-2-3-Dioxybenzoësäure. Die Kalischmelze der β-Anthrachinondisulfosäure lieferte bei 220° Anthrapurpurin, bei einer Temperatur von 280 bis 290° Metabenztrioxyanthrachinon, in welches auch das Anthrapurpurin bei höherer Temperatur in der Kalischmelze übergeht. Als Spaltungsproducte finden sich in der Kalischmelze der β-Anthrachinondisulfosäure nur m-Oxybenzoësäure und Protocatechusäure. — Aus diesen Untersuchungen zieht der Verfasser den Schlufs, dafs den besprochenen Di- und Trioxyanthrachinonen die folgenden Structurformeln zukommen:



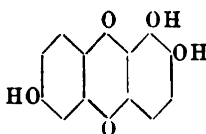
Metabenzdioxyanthrachinon



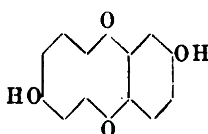
Isoanthraflavinsäure



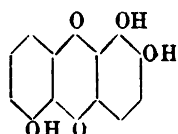
Anthrapurpurin



Flavopurpurin



Anthraflavinsäure



Oxychrysazin.

*Min.*

Edward Schunck und Leon Marchlewski. Die Monoalkyläther des Alizarins[1]. — *Monomethylalizarin* schmilzt bei 228 bis 229° und giebt ein bei 186 bis 187° schmelzendes Acetylderivat. *Monoäthylalizarin* schmilzt bei 188 bis 189°, sein Acetylderivat bei 241°. — Es ist wahrscheinlich, dafs in diesen Verbindungen das Alkyl das Wasserstoffatom der β-Hydroxylgruppe verdrängt hat. Versuche, die diesen isomeren Aether des Alizarins darzustellen, blieben erfolglos. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Brom- und Chloralizarin. D. R.-P. Nr. 77179 vom 13. August 1893[2]. — Brom- und Chloralizarin erhält man leicht, wenn man die gewöhnliche Alizarinsulfosäure in verdünnter, wässeriger Lösung mit Brom bezw. Chlor, oder mit solchen Substanzen, die Brom bezw. Chlor entwickeln, behandelt. Das so gewonnene Brom- bezw. Chloralizarin verhält

[1] Chem. News 69, 71. — [2] Patentbl. 15, 862.

sich in seinen Färbungen ähnlich wie Alizarin, zeichnet sich aber vor demselben durch erhöhte Walk- und Lichtechtheit aus. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des Methyläthers des o-Oxyanthrachinons. D. R.-P. Nr. 75054 vom 16. Mai 1893 [1]). — Das durch Nitriren des Anthrachinons in schwefelsaurer Lösung erhältliche Mononitroanthrachinon läfst sich durch Behandlung mit Aetzalkalien oder alkalischen Erden in methylalkoholischer Lösung in der Siedehitze leicht in den *Methyläther des Oxyanthrachinons* überführen. Derselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich; in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig löst er sich leicht; er krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Kryställchen vom Schmelzp. 140 bis 145°; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitrooxyanthrachinon. D. R.-P. Nr. 73860 vom 2. April 1893 [2]). — Während das Dinitroanthrachinon von wässerigen Alkalien fast nicht angegriffen wird, läfst sich durch Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natronlauge in der Wärme leicht ein Nitrooxyanthrachinon darstellen. Es bildet ein röthliches Pulver, das aus Alkohol oder Eisessig krystallinisch erhalten werden kann. Es schmilzt unscharf bei 165 bis 170°; es soll zur Herstellung von Farbstoffen dienen. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von $\alpha$-Nitroverbindungen der Oxyanthrachinonfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 74598 vom 31. Januar 1893 [3]). — Ebenso wie die Essig- und Benzoësäureester des Alizarins gehen auch die Arsensäureester der Oxyanthrachinone beim Nitriren in schwefelsaurer Lösung in $\alpha$-Nitroverbindungen über. Die Arsensäureester werden, wie in der Patentschrift Nr. 69933 beschrieben, durch Eintragen von Arsensäure in die Lösung des Alizarins u. s. w. in concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Zur Nitrirung dieser Ester verfährt man im Allgemeinen in der Weise, dafs man ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit der nothwendigen Menge Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure, Salpeter oder eines anderen Nitrates versetzt und den gebildeten Arsensäurenitroester durch Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien verseift. Eine Tabelle giebt die Eigenschaften der aus Alizarin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Alizarinbordeaux erhaltenen $\alpha$-Nitrokörper an. *Min.*

---

[1]) Patentbl. 15, 536. — [2]) Daselbst, S. 322. — [3]) Daselbst, S. 380.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von α-Nitroalizarin. D. R.-P. Nr. 74431 vom 21. August 1892[1]. — Wird Alizarin in rauchender Schwefelsäure gelöst und mit der molekularen Menge Salpetersäure behandelt, so entsteht glatt dasselbe α-Nitroalizarin, welches nach der Patentschrift Nr. 66811 durch Behandeln von Benzoylalizarin mit überschüssiger Salpetersäure erhalten wird, während beim Nitriren in gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure fast nur β-Nitroalizarin gebildet wird. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des α-Nitroalizarins. D. R.-P. Nr. 74212 vom 5. Januar 1893 [II. Zusatz zum Patente Nr. 66811 vom 5. März 1892[2])]. — Die aus Anthrachinon-α-disulfosäure erhältliche Alizarinsulfosäure läſst sich, gleich dem Alizarin selbst, nach dem Verfahren des Hauptpatents benzoyliren und dann in die α-Nitroverbindung überführen. Die alkalischen Lösungen der *α-Nitroalizarinsulfosäure* sind blau, das Natriumsalz ist in Alkohol oder überschüssiger Lauge leicht löslich. Die entsprechende Amidoverbindung liefert, der Chinolinreaction unterworfen, ein grün färbendes Product. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von β-Nitroverbindungen der Oxyanthrachinone. D. R.-P. Nr. 74562 vom 31. Januar 1893[3]. — Beim Nitriren des Borsäureesters des Alizarins in schwefelsaurer Lösung entsteht glatt und quantitativ *β-Nitroalizarin.* Den Alizarinester der Borsäure erhält man, indem man in eine Lösung von Alizarin in concentrirter Schwefelsäure Borsäure einträgt. In diese Lösung läſst man bei niederer Temperatur die erforderliche Menge Salpetersäure einflieſsen und gieſst nach längerem Stehen in Wasser. Den Niederschlag löst man in Natronlauge und fällt kochend mit Salz- oder Schwefelsäure aus, wobei sich das β-Nitroalizarin in reinem Zustande abscheidet, indem der Borsäureester durch die vorangegangenen Operationen bereits gespalten wird. Ebenso erhält man die bekannten β-Nitroverbindungen des Flavopurpurins, Anthrapurpurins und Alizarinbordeaux. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung alkylirter, stickstoffhaltiger Alizarinfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 75076 vom 25. Februar 1893[4]. — Werden die α-Amidoverbindungen der Oxyanthrachinonfarbstoffe

---

[1]) Patentbl. 15, 365. — [2]) Daselbst, S. 364. — [3]) Daselbst, S. 380. — [4]) Daselbst, S. 489.

(α-Amidoalizarin, α-Amidoflavopurpurin, α-Amidoanthrapurpurin, siehe Patentschriften Nr. 66811, Nr. 70515, Nr. 74598) mit Halogenalkylen in alkoholischer Lösung bei höherer Temperatur (150°) behandelt, so entstehen alkylirte Verbindungen, welche Beizen in bedeutend blaueren Tönen anfärben, als die Ausgangsproducte. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin- und Chrysazinmethyläther. D. R.-P. Nr. 77818[1]). — Das Gemisch der Dinitroanthrachinone wird durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge in ein Gemenge der Aether der Dioxyanthrachinone übergeführt. Zur Trennung dieser Aether behandelt man das Product mit heifsem Benzol, wobei der Aether des Chrysazins in Lösung geht, während jener des Anthrarufins ungelöst bleibt. Der *Methyläther des Anthrarufins* schmilzt bei 230°, das *Methoxychrysazin* bei 215°. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Reduction der Dinitroanthrachrysondisulfosäure. D. R.-P. Nr. 73684 vom 2. April 1893[2]). — Die Dinitroanthrachrysondisulfosäure der Patentschrift Nr. 70806 läfst sich durch Reduction in werthvolle Beizenfarbstoffe überführen. Führt man die Reduction in alkalischer Lösung mittelst Schwefelnatrium aus, so entsteht ein Farbstoff, der auf Chrombeize mit grüner Nüance zieht; reducirt man in saurer Lösung, am besten mit Zinnchlorid, so erhält man einen Farbstoff, der chromgebeizte Wolle in rein blauen Tönen anfärbt. Beide Farbstoffe lösen sich in heifsem Wasser und ziehen sowohl in saurem Bade auf Wolle, als auch auf Thonerde- oder Chrombeizen. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines grün- bis schwarzfärbenden Beizenfarbstoffs der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 77720[3]). — Man erhitzt das durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf die Dinitroanthrachrysondisulfosäure erhaltene Product[4]) mit concentrirten oder verdünnten Mineralsäuren mit oder ohne Druck, bis dasselbe in Wasser unlöslich geworden ist. Der neue *Beizenfarbstoff* löst sich in verdünnten Alkalien mit rothvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 15, 934. — [2]) Daselbst, S. 283. — [3]) Daselbst, S. 937. — [4]) Daselbst, S. 283; D. R.-P. Nr. 73684.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen beizenfärbenden Farbstoffs der Anthracenreihe. D. R.-P. Nr. 75490 [1]). — Das saure Reductionsproduct der Dinitroanthrachrysondisulfosäure läſst sich durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden in einen neuen *Beizenfarbstoff* überführen. Derselbe bildet ein rothes, krystallinisches Pulver, das sich in heiſsem Wasser mit schön rother, in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe auflöst; er ist sowohl ein Beizen- als auch ein Säurefarbstoff. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung grünblauer beizenfärbender Anthracenfarbstoffe. D. R.-P. 77721 [2]). — Man erhitzt die in Wasser löslichen *Farbstoffe* der Patente Nr. 67102, Nr. 71435 und Nr. 76262 [3]) mit Ammoniaklösung auf etwa 175 bis 180°, bis dieselben in angesäuertem Wasser schwer löslich geworden sind. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Tetranitroanthrachryson. D. R.-P. Nr. 73605 vom 29. November 1892 [4]). — Man löst behufs Nitrirung das Anthrachryson in ungefähr der 12 fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und läſst unter Kühlung die für vier Nitrogruppen berechnete Menge Salpetersäure in Form von Nitrirsäure langsam zuflieſsen. In dem Maſse als die Nitrirung fortschreitet, scheidet sich das Nitroproduct als gelbe Krystallmasse ab. Um sicher zu sein, daſs alles Anthrachryson in die Nitroverbindung übergeführt wird, erwärmt man zum Schlusse die ganze Reactionsmasse auf ungefähr 80°. Nach dem Erkalten gieſst man auf Eis und verdünnt mit so viel Wasser, daſs das abgeschiedene Nitroanthrachryson in der verdünnten Säure eben noch ungelöst bleibt, und trennt dasselbe von der Säure durch Filtration. Aus seiner Eisessiglösung kann es durch Fällen mit Chloroform in kleinen Kryställchen erhalten werden, die beim Erhitzen auf 280 bis 300° sich explosionsartig zersetzen. Es bildet ein in Alkohol unlösliches Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Die Salze des Nitroanthrachrysons explodiren ebenfalls beim Erhitzen. Chromgebeizte Wolle färbt das *Tetranitroanthrachryson* in kräftigen braunen, alaungebeizte in kräftigen bordeauxbraunen Tönen an, die sich durch groſse Walkechtheit und Lebhaftigkeit auszeichnen. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in

[1]) Patentbl. 15, 589. — [2]) Daselbst, S. 937. — [3]) Daselbst, S. 106, 702. — [4]) Daselbst, S. 267.

Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Beizenfarbstoffen durch Reduction des Tetranitroanthrachrysons. D. R.-P. Nr. 72552 [1]). — Wird das Tetranitroanthrachryson in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelnatrium reducirt, so scheidet sich ein krystallinischer, in heifsem Wasser und Ammoniak mit blauer, in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslicher Farbstoff ab, welcher mit Chrom gebeizte Wolle in grünen Tönen anfärbt. Geschieht die Reduction in mineralsaurer Lösung mit Metallen, so scheidet sich ein Farbstoff in dunklen Flocken ab, dessen schwer lösliche Alkalisalze mit Chrom gebeizte Wolle in blaugrauen bis blauen Tönen anfärben. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Alizarincyaninreihe. D. R.-P. Nr. 73942 [2]). — Die aus Polyoxyanthrachinonen und Ammoniak entstehenden *Farbstoffe* gehen zum Theil beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Körper über, welche sich wie die Anthradichinone verhalten. Die so (aus amidirtem Alizarinbordeaux und amidirtem Alizarinpentacyanin) erhaltenen Zwischenproducte führt man durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, oder durch Behandeln mit Reductionsmitteln in die *Farbstoffe* selbst über. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Classe der Alizarincyanine. D. R.-P. Nr. 74353 [3]). — Die Oxydation von Alizarinbordeaux und anderen Anthrachinonderivaten zu *Alizarincyaninen* kann auch mit Hülfe des bei der Elektrolyse der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure frei werdenden nascirenden Sauerstoffes ausgeführt werden. *Sd.*

K. Lagodzinski. Ueber β-Anthrachinon [4]). — Beim Erhitzen von 2-Oxyanthracen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge von Natriumnitrit und Chlorzink scheidet sich das schwer lösliche, rothbraun gefärbte Zinksalz des *Nitrosooxyanthracens* aus. Ueber das Natriumsalz wird dasselbe in das freie Nitrosooxyanthracen und letzteres durch Zinnchlorür in *Amidooxyanthracen* (feine Nadeln) übergeführt. Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man aus der Amidoverbindung ***β-Anthrachinon***, $C_{14}H_8O_2$, welches aus Benzol-Ligroinmischung in orangegelben Nädelchen krystallisirt. Zersetzungspunkt ca. 180°. Mit

---

[1]) Patentbl. 15, 63—64. — [2]) Daselbst, S. 302. — [3]) Daselbst, S. 365. — [4]) Ber. 27, 1438—1439.